

SÉRIE A, N° 1831

N° D'ORDRE :

2697

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre MESNAGE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES DÉCHARGES DE HAUTE FRÉ-
QUENCE ET LEUR APPLICATION A LA SPECTRO-
SCOPIE MOLÉCULAIRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1938 devant la Commission d'examen.

MM. E. BLOCH..... *Président.*
E. DARMOIS.....
F. CROZE..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

SÉRIE A, N° 1831

N° D'ORDRE :

2697

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre MESNAGE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES DÉCHARGES DE HAUTE FRÉ-
QUENCE ET LEUR APPLICATION A LA SPECTRO-
SCOPIE MOLÉCULAIRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenu(e) le 9 NOV 1938 devant la Commission d'examen.

MM. E. BLOCH..... *Président.*

E. DARMOIS.....

F. CROZE..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.

BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.

G. BERTRAND.
ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSCQ.
BOHN.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	M ^{me} RAMART-LUCAS.....	Chimie organique.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ. ..	T Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
Eugène BLOCH....	T Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	LANQUINET.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
E. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	VAVON.....	Chimie organique.
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
P. PASCAL.....	T Chimie minérale.	AUBEL.....	Chimie biologique.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
	Secrétaire..... A. PACAUD.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
	Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.	CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).

A MES PARENTS

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Monsieur E. BLOCH

Professeur à la Sorbonne

RECHERCHES SUR LES DÉCHARGES DE HAUTE FRÉQUENCE ET LEUR APPLICATION A LA SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE

Par M. PIERRE MESNAGE

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure,
Assistant à la Sorbonne.

INTRODUCTION

La décharge de haute fréquence dans un gaz raréfié généralement contenu dans un tube sans électrodes est un phénomène à la fois d'un vif intérêt et d'une grande complexité qui a été souvent étudié. Quelques considérations générales seront utiles d'abord pour situer le présent travail au milieu de ce sujet si vaste. Sans entrer dans un historique on peut classer en deux ordres les préoccupations des auteurs qui s'y sont consacrés : les uns se sont attachés à élucider le mécanisme de la décharge, les grandeurs électriques qui y interviennent, la composition du plasma ou gaz lumineux en électrons, ions, atomes excités ou non, et les mouvements de ces particules, les réactions chimiques qui s'y passent ; les autres ont considéré surtout la décharge comme source de lumière et se sont tournés vers son analyse spectroscopique. En fait les deux points de vue réagissent l'un sur l'autre, puisque le spectre émis est conditionné pour une part par les paramètres électriques caractérisant la décharge, tandis

que réciproquement l'observation du spectre et de ses variations peut être un moyen d'investigation du mécanisme de la décharge; cependant ils restent assez distincts pour que la classification des travaux en deux groupes soit naturelle. Au premier se rattachent entre autres ceux de Townsend et de son école ⁽¹⁾, et parmi les plus récents, celui d'Esclangon ⁽²⁾ à certains égards inspirateur direct du présent travail. Pour ce qui est du second groupe on connaît les remarquables résultats que L. et E. Bloch ont tirés de l'étude de la décharge de haute fréquence « en anneau » pour l'analyse des spectres d'étincelle et la séparation des divers états d'excitation ⁽³⁾.

Ces derniers auteurs ont employé généralement des oscillations de haute fréquence amorties engendrées par la décharge d'un condensateur dans un circuit comprenant une étincelle. Dans mes recherches au contraire j'ai fait un emploi exclusif des oscillations entretenues par les lampes à trois électrodes. Au point de vue spectroscopique la différence des deux types de décharge est considérable. Les ondes amorties donnent des spectres d'étincelle; on observe ainsi les spectres de Cl, Br ou I, II, III et IV par une telle décharge dans un tube évacué contenant NaCl, NaBr, ou NaI ⁽⁴⁾. Les ondes entretenues au contraire donnent le spectre d'arc si la vapeur ou le gaz contenu dans le tube est atomique (Ne, Hg, Cd) le spectre de bandes si le gaz est moléculaire (l'iode par exemple émet les bandes de I² puis le spectre de II quand l'intensité de l'excitation croît ⁽⁵⁾). Ce contraste apparent semble dû à la différence de la puissance mise en

(1) Cf. K. K. DARROW. *Bell System Technical Journ.*, **11** (1932), 576 et **12** (1933), 91.

(2) *Annales de Physique*, **1** (1934) 267.

(3) *Journal de Phys.*, **4** (1923), 333.

(4) L. et E. BLOCH. *Annales de Phys*, **7** (1927), 205 (Br); **8** (1927), 397 (Cl); **11** (1929), 141 (I).

(5) ESCLANGON. Mémoire cit., 377.

jeu dans les deux cas : en effet, tandis qu'avec les ondes entretenues c'est simplement la puissance moyenne de l'oscillateur employé qui intervient, les ondes amorties mettent en jeu une puissance instantanée énorme pendant une fraction très courte du temps puisqu'elle est pratiquement répartie sur les premières périodes de trains d'ondes très espacés par rapport à la durée de chacun d'eux.

D'autre part quand on examine les mémoires relatifs aux spectres de bandes on est frappé par la variété des sources de lumière et la diversité des appareils : cela suggère qu'aucune méthode n'est pleinement satisfaisante ni susceptible d'une application très générale. Or la décharge de haute fréquence en ondes entretenues paraît *a priori* être une méthode de choix pour l'excitation des spectres moléculaires : elle permet en effet d'obtenir dans les gaz des courants intenses avec des champs électriques relativement faibles, c'est-à-dire des plasma très conducteurs, ou encore, ce qui exprime la même chose dans un autre langage, des plasma où les électrons capables d'exciter les molécules ont une grande densité mais une faible vitesse. De la sorte les molécules peuvent être *excitées* sans être *brisées*, du moins pas complètement.

C'est précisément dans le but de vérifier ces idées et de rechercher les possibilités offertes par cette technique pour l'étude des spectres de bandes que j'ai entrepris ce travail. J'ai donc été amené à porter mes efforts sur un groupe de corps que leur faible volatilité et leur fragilité d'une part, l'absence totale de données spectroscopiques à leur égard d'autre part désignaient comme difficiles : *les sels halogénés des métaux de la famille du fer* : fer, nickel, cobalt, chrome, manganèse. Pour la plupart des sels étudiés un spectre moléculaire caractéristique a été découvert. La première difficulté est l'identification des molécules émettrices des bandes : il est possible quoique non démontré que certaines parties de ces spectres soient émises par les molécules chimiques

ordinaires, comme NiCl^2 ou MnCl^2 ; il est à peu près certain par contre que la plus grande partie provient de tronçons diatomiques comme NiCl ou MnCl n'existant qu'au sein de la décharge et en lesquels ces molécules se dissocient partiellement. La seconde étape est l'analyse vibrationnelle des bandes qui a pour but de calculer les constantes de vibration des divers états électroniques et de situer ceux-ci les uns par rapport aux autres. Cette partie du travail n'est ici qu'ébauchée à cause de l'ampleur et de la difficulté du problème, et les résultats donnés ne doivent être considérés que comme des hypothèses de travail appelant des recherches nouvelles.

Un autre témoignage de la valeur de cette méthode a été recherché dans une nouvelle étude des *iodures alcalino-terreux* : tandis que chlorures et bromures émettent leurs spectres de bandes dans l'arc avec facilité, les molécules des iodures sont détruites dans les mêmes conditions ; dans la décharge de haute fréquence par contre on observe les bandes des iodures intenses et pures. Parmi celles-ci je me suis limité aux systèmes situés dans le bleu visible dont j'ai réussi à établir le classement vibrationnel, définissant ainsi pour chacune des molécules diatomiques CaI , SrI et BaI le niveau fondamental et un ou deux niveaux électroniques excités.

L'exposé se divise de lui-même en deux parties : la première est consacrée à la relation des expériences et à la description de la technique finalement mise au point qui est susceptible d'être appliquée à toutes sortes de corps ; la seconde partie comprend la description méthodique des spectres étudiés.

CHAPITRE PREMIER

Technique des oscillations

Deux oscillateurs ont servi à la plus grande partie des recherches : ils sont constitués de façon analogue par deux lampes d'émission auto-excitées et montées en push-pull pour atteindre commodément des fréquences plus grandes. L'un d'eux est équipé de lampes à cornes de technique ancienne, lampes E 604 de la Radiotechnique : tension continue appliquée aux plaques : 1 500 à 1 800 v. ; puissance absorbée : 150 w. ; longueur d'onde : 10 à 12 m. L'autre a des lampes modernes, lampes E 756 de la S. F. R. : tension appliquée : 1 800 à 2 500 v. ; puissance absorbée : 300 w. ; longueur d'onde : 12 à 15 m. ⁽¹⁾. Entre les résultats donnés par l'un et l'autre aucune différence sinon d'intensité à l'avantage du second.

On mesure : la tension continue appliquée aux plaques, le courant continu de plaque, le courant continu de grille et la tension moyenne prises par les grilles (négatives par rapport aux filaments). Ces éléments permettent de surveiller le fonctionnement du poste et d'apprécier qualitativement son rendement. Comme le caractère plus ou moins sinusoïdal des oscillations importe peu il convient de faire fonctionner les lampes autant que possible en régime C : amplitude de la variation de tension des plaques aussi grande que possible

⁽¹⁾ Ces oscillateurs sont presque identiques à ceux qu'Esclan-gon (Cf. *Revue d'Optique* (1932), 399), puis Roig (*Thèse Paris* (1937)) ont utilisés dans ce même laboratoire.

avec plaques négatives pendant une partie importante de la période, ce qui se traduit par un courant moyen de plaque faible, un courant moyen de grille et une tension de polarisation relativement grands.

Le circuit oscillant se compose d'une self de quelques spires de gros fil de cuivre (à titre d'exemple : 9 spires de 6 cm. de diamètre) et d'une petite capacité (8 à 10 cm.) en parallèle avec la capacité intérieure des lampes et destinée surtout à dériver une partie du courant de haute fréquence en dehors de celles-ci. Les grilles sont reliées par une self d'entretien de 1 à 5 spires selon les cas. Cette utilisation des lampes ne paraît pas être la meilleure, loin de là : il faudrait pour définir et pouvoir étudier les conditions électriques de la décharge avoir un étage oscillateur pilote à l'abri des réactions du tube à décharge, et n'employer les lampes de puissance que comme amplificatrices. Les lampes auto-excitées au contraire ont un fonctionnement qui dépend beaucoup de la réaction du tube, l'absorption de puissance par celui-ci pouvant aller jusqu'au décrochage des oscillations. Cependant ce montage a pour lui sa simplicité : pour chaque tube, selon sa forme, son contenu et sa disposition par rapport au circuit oscillant, on ajuste empiriquement la valeur de la self d'entretien et du couplage grille plaque afin d'obtenir le rendement le plus satisfaisant.

Le tube où se produit la décharge est placé tantôt dans l'axe de la self du circuit oscillant (décharge dite « sans électrodes »), tantôt entre deux électrodes en forme de plateaux reliées aux extrémités de ladite self (montage dit « à électrodes extérieures »).

Les deux oscillateurs dont il vient d'être question ayant donné des résultats très voisins, j'ai jugé nécessaire pour que les conditions d'excitations soient aussi variées que possible, de modifier dans des limites très larges la fréquence et la puissance appliquées.

Du côté des courtes longueurs d'onde quelques essais ont

été faits avec un oscillateur de 5 m. de longueur d'onde équipé de deux lampes à cornes spéciales pour ondes très courtes (lampes E 283 de la Radiotechnique ; tension plaque : 500 v. ; puissance absorbée par le poste : 70 w.). Malgré la faible tension appliquée l'excitation est intense et la brillance des tubes à décharge comparable à celle qu'on obtient avec les postes les plus puissants décrits ci-dessus ; par contre au point de vue spectroscopique rien de nouveau ne se manifeste.

A l'opposé un oscillateur à ondes plus longues et de grande puissance a été construit au moyen d'une lampe démontable Holweck modifiée et reconstruite en grande partie pour ce travail ⁽¹⁾. Il est intéressant d'entrer dans quelques détails à son sujet en raison des applications multiples que ce montage peut encore recevoir. La lampe supporte une tension plaque maxima de 6 000 v. et dissipe une puissance maxima de 3 kw. Elle est évacuée par une pompe Holweck à grand débit dont l'ajutage est tourné vers le bas pour augmenter le débit par suppression du filtre sans risque de grippage ; le vide préliminaire est particulièrement soigné, la pression à l'entrée de la pompe Holweck étant certainement inférieur à 0 mm. 001 de Hg quand la lampe ne fonctionne pas. L'anode est extérieure refroidie par un courant d'eau. La cathode est un fil de tungstène de 8/10 mm. en épingle à cheveux maintenu dans l'axe de la grille par un tendeur à isolateur de quartz et ressort de tungstène. Grille et filament sont portés par des pièces creuses maintenues froides par un courant d'eau. Un dispositif est prévu pour centrer l'ensemble filament-grille dans la plaque.

Pour avoir un bon fonctionnement d'une telle lampe les efforts doivent porter sur l'évacuation et la purge des pièces métalliques. Avant d'être introduit dans la plaque l'ensemble

(1) Je désire remercier ici M. Holweck qui m'a prêté cette lampe, et MM. Chevallier et Planiol qui m'ont conseillé pour son montage et son emploi.

filament-grille est monté dans un grand ballon de verre relié à la pompe où le filament est chauffé et la grille nettoyée par bombardement électronique : ces pièces sont donc déjà très propres quand on fait le montage définitif de la lampe. Les connexions (fig. 1) permettent de réaliser le

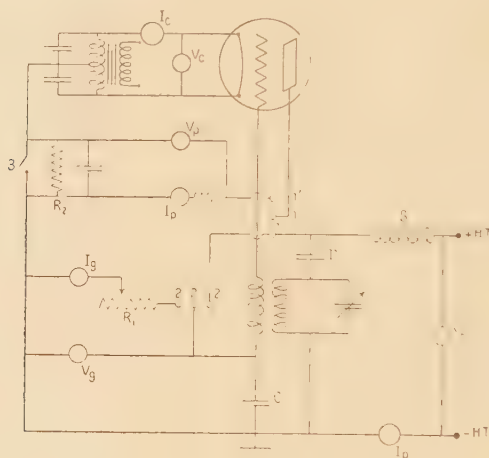


Fig. 1 : Lampe démontable

I_c, V_c : courant et tension de chauffage.

I_g, V_g : — — grille.

I_p, V_p : — — plaque.

I_p', V_p' : — — — pendant la purge.

S, self de choc.

R_1, R_2 , résistances de polarisation (2 à 6000 ω).

Γ , condensateur de blocage (1/1000 μ f).

C, condensateur de liaison de la grille (1 μ f).

montage de *purge* et le montage d'*oscillations* et de passer instantanément de l'un à l'autre par le jeu des deux inverseurs 1 et 2. Pour la purge les contacts sont établis entre 1 1' et 2 2' : la grille est reliée à la haute tension et portée à 1 000 v. environ, tandis que la plaque est polarisée par la résistance R_2 à un potentiel négatif de 100 à 130 v. par rapport au filament : elle recueille les ions que les électrons émis par le filament et accélérés par la grille produisent dans le gaz résiduel. La lampe n'est pas autre chose alors

qu'une jauge à ionisation : le courant de grille (électrons, i_e) vaut environ 500 mA, le courant de plaque (ions, i_a) est tout au début de plusieurs dizaines de milliampères et descend un peu au-dessous de 2 mA. Il est difficile d'évaluer même un ordre de grandeur de la pression qui règne dans la lampe : elle doit être comprise en fin de purge entre 1 et 0,1 barye.

Il faut refaire la purge quelque temps chaque fois qu'on se sert de la lampe : quand elle a été bien purgée auparavant le vide y devient bon en 10 minutes. On passe alors au montage d'oscillation dans lequel les contacts des inverseurs se font entre 1 1" : plaque reliée à haute tension, de 1 000 à 5 000 v.; et 2 2" grille polarisée par la résistance R_1 . En même temps, l'interrupteur 3 court-circuite la résistance R_2 . La lampe est auto-excitée : le circuit oscillant est séparé de l'anode par un condensateur Γ et son potentiel moyen est celui du sol ; la grille lui est couplée par induction et reliée au sol par un condensateur C de grande capacité pour n'offrir aucune résistance à la haute fréquence. Cette lampe a été utilisée avec les longueurs d'onde de 150 à 200 m. et une puissance appliquée de 0,3 à 3 kw. Une très grande brillance peut être obtenue dans le tube à décharge (régime induit d'Esclangon), mais la dissociation par la décharge des molécules fragiles dont nous nous proposons l'étude est presque complète. Pour ce travail le principal intérêt de cette décharge de grande puissance est de donner des renseignements sur les étapes de la dissociation des sels et d'aider à l'identification des molécules responsables des bandes observées. Nous en verrons plus loin l'application, notamment au chlorure de nickel.

En résumé, c'est seulement après avoir exploré une gamme étendue de longueurs d'onde et de puissances, que je me suis arrêté comme étant les plus favorables et les plus commodes pour le moment du moins, aux oscillateurs d'une *dizaine de mètres* de longueur d'onde, et d'une *centaine de watts* de puissance.

CHAPITRE II

Technique des décharges.

Les décharges ont toujours été produites dans des tubes de quartz cylindriques contenant le sel à étudier pulvérisé anhydre et en grand excès. Dans la plupart des cas le tube était relié à la pompe en permanence, dans d'autres il contenait outre le sel un gaz rare, néon presque toujours, sous faible pression; dans quelques expériences enfin il était scellé.

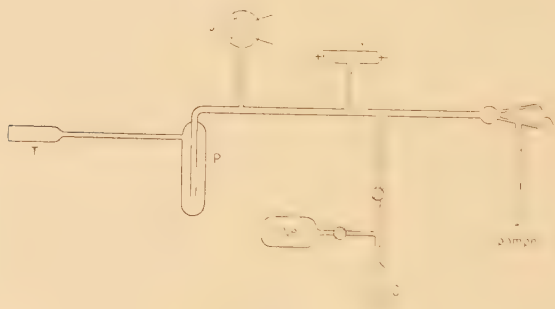


Fig. 2.

- T tube à décharge.
- J jauge à ionisation.
- V voyant.
- P piège à air liquide.
- Ne réservoir de néon.
- C piège à charbon actif.

Le premier problème à résoudre est l'évacuation et la purge du tube et du sel qu'il contient. L'installation typique de pompage (fig. 2) est très simple : elle permet l'admission

dans le tube de néon sommairement purifié par séjour sur du charbon actif refroidi dans l'air liquide. J'ai ajouté souvent une jauge à ionisation pour suivre les progrès du dégazage à partir du moment où le vide devient assez bon pour que le voyant s'éteigne. Cette jauge est constituée par une lampe E 4 M qui n'a pas été scellée; l'alimentation se fait en courant redressé et filtré; la grille est positive par rapport au filament et la plaque négative, + 120 et — 120 v. respectivement; le courant électronique est fixé à 20 mA en agissant sur le chauffage du filament. Le courant d'ions i_n débité par la plaque atteint 0,5 mA pour les pressions élevées (5 à 10 baryes) et peut s'abaisser jusqu'à 0,5 μ A. Un ordre de grandeur raisonnable quoique grossier de la pression peut être donné par la formule :

$$p \text{ baryes} = i_n / 50 \text{ microampères.}$$

Avec les pompes à diffusion utilisées on atteint une pression de l'ordre de 0,01 barye dans un tube de quartz après un pompage prolongé, de 0,1 barye très rapidement; en présence d'un sel pulvérisé on n'arrive guère à descendre au-dessous de 0,1 barye.

Voici maintenant la marche d'une expérience. Le sel a subi un commencement de dégazage par un séjour dans un dessiccateur à vide, souvent même il a été préalablement sublimé dans le vide : il retient encore de grandes quantités de gaz occlus. L'agent le plus actif pour les éliminer est la décharge elle-même (beaucoup plus que le chauffage seul). Quand le dégagement se ralentit et que, la pression baissant, la décharge diminue d'intensité on admet dans le tube du néon sous une pression de 1/10 de millimètre : on le pompe quand il est souillé par les gaz dégagés. Lorsque le néon reste pur après quelque temps de fonctionnement, on commence à chauffer le tube au chalumeau pour vaporiser le sel : la décharge perd alors la couleur rouge qui est celle du néon pour prendre la couleur généralement bleue ou verte caracté-

ristique du sel étudié. On peut laisser le néon dans le tube ou l'évacuer : dans ce dernier cas la décharge persiste généralement sans changement mais si on veut l'allumer de nouveau après avoir arrêté l'oscillateur ou laissé refroidir le tube, on n'y parvient le plus souvent qu'en faisant entrer à nouveau du néon. Celui-ci est même quelquefois nécessaire au maintien de la décharge. Cette difficulté de réallumage se manifeste surtout avec les tubes chauffés à la main avec un chalumeau ; ceux qui sont chauffés dans un four comme il sera expliqué plus loin s'allument et se rallument plus facilement. Il est probable que la flamme du chalumeau produit localement un échauffement suffisant pour décomposer le sel en laissant sur la face interne du tube une mince couche métallique qui forme un écran électrique : celui-ci suffit à empêcher l'allumage dans la vapeur saline, mais non dans le néon où il est particulièrement facile ⁽¹⁾. Dans un four au contraire, la température est plus uniforme et juste suffisante pour assurer la volatilisation du sel sans décomposition. Nous retrouverons à propos des spectres émis une autre conséquence de cette différence des deux modes de chauffage qui corrobore l'interprétation qui en est donnée ici.

En dehors de l'effet signalé sur l'allumage des tubes, cette technique de chauffage rudimentaire a de nombreux inconvénients : au point de vue pratique la nécessité de la présence constante de l'opérateur pendant les poses, au point de vue théorique la mauvaise définition des conditions de la décharge, la température et la pression n'étant ni constantes ni uniformes.

J'ai donc essayé de chauffer le tube dans un four. Afin d'obtenir un fonctionnement convenable de l'oscillateur à l'intérieur d'un four, je me suis arrêté après divers tâtonne-

(1) Cf. les expériences d'Esclangon faites en présence d'un écran électrique réel : mémoire cité, p. 332.

ments au dispositif suivant (fig. 3) : le four est cylindrique et les deux selfs de plaque S_p et d'entretien S_g sont attachées à l'une des flasques terminales du four et suspendues en porte à faux par des tiges assez fortes T d'alliage RNC3 ⁽¹⁾ (cuivre et fer se sont montrés inutilisables car aux températures d'emploi (600° à 700°) ils deviennent mous et fléchissent sous leur propre poids). Le four est un tuyau de quartz isolé thermiquement par des coquilles de diatomite ⁽²⁾

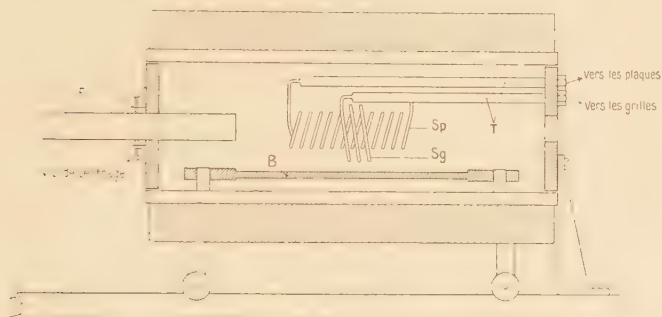


Fig. 3.

et chauffé par des baguettes de silite B ⁽³⁾ disposées suivant sa longueur. De cette façon il n'y a pas induction entre les circuits de haute fréquence et les circuits de chauffage, ceux-ci n'étant traversés par aucun flux provenant du solénoïde. Le four est monté sur des rails pour permettre d'accéder aux circuits oscillants sans les déplacer.

Avec les tubes chauffés au four on observe le grave inconvénient suivant : le sel qui se sublime vient se condenser en une couche opaque sur la fenêtre d'observation qui est plus

(¹) Alliage résistant à la chaleur et à l'oxydation ; il m'a été indiqué pour cet usage par M. Chevenard et fourni gracieusement par la Société des Aciéries d'Imphy : je les remercie vivement ici.

(²) Terre de diatomées agglomérée.

(³) Aggloméré de silicium et de carborundum.

froide par le fait même qu'elle est en face d'une ouverture du four. Pour y remédier le tube est prolongé par un appendice de longueur égale à la sienne et de diamètre moindre (fig. 4 B) qui est logé dans un petit four auxiliaire à enroulement chauffant (fig. 3, F) porté par le couvercle avant du four principal et qui est chauffé de telle sorte que la fenêtre soit plus chaude que le reste du tube. On évite ainsi complètement les condensations, mais on n'évite pas toujours les projections de rayons atomiques ou moléculaires qui bombardent la fenêtre en venant de la décharge : ces dépôts en partie métalliques ne sont pas volatils et sont très adhérents ; il faut ouvrir et nettoyer le tube pour s'en débarrasser.

Un pas de plus vers une bonne définition des conditions de la décharge est obtenu par l'emploi de *tubes scellés* fonctionnant en principe de la façon suivante. Le tube comporte une partie cylindrique large et une queue plus étroite (fig. 4 A). La décharge a lieu dans la partie élargie qui est à l'intérieur du solénoïde, tandis que la partie rétrécie est chauffée dans un four auxiliaire à une température *inférieure* à celle du four principal : la pression qui règne dans tout le tube est la tension maxima de vapeur du sel à cette température. On peut alors faire varier indépendamment pression et température. Mais l'expérience a montré que l'intérêt de ce dispositif est plus théorique que pratique : l'évolution de la décharge en fonction d'une température et d'une pression bien définies ne nous a pour le moment rien appris de plus que les expériences où la pression n'est définie que qualitativement. La préparation d'un tube scellé est d'ailleurs très longue et difficile : le quartz d'une part, les sels de l'autre retiennent les gaz occlus avec une extrême ténacité. La purge du tube a été poursuivie pendant 100 heures consécutives à 800° puis la distillation du sel effectuée lentement, le tout sous le contrôle de la jauge à ionisation : malgré ces précautions il arrive que le tube scellé chauffé dans le four et soumis à la haute fréquence émette encore avec intensité les bandes de

l'oxyde de carbone. Quand le sel a pu être complètement dégazé le tube fonctionne convenablement et donne un spectre exempt d'impuretés ; comme la queue est plus froide que le reste du tube le sel ne risque pas d'aller se condenser sur la fenêtre d'observation, mais rien ne protège contre les dépôts métalliques qui peuvent rendre le tube opaque après moins de 20 heures de fonctionnement. C'est cette circonstance mise en regard de leur faible avantage qui m'a fait abandonner les tubes scellés.

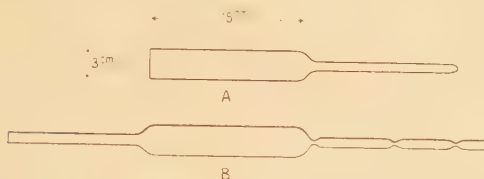


Fig. 4.

Le montage adopté pour le moment est donc le suivant : le tube a la forme indiquée par la figure 4 B, il est chauffé dans le four à baguettes de silite et relié en permanence à la pompe qui assure une élimination continue des gaz occlus (la jauge à ionisation permet de contrôler l'utilité et l'efficacité de ce pompage), tandis que les étranglements sur la queue du tube empêchent pratiquement la distillation du sel hors du four. Ce montage convient naturellement le mieux aux corps les moins volatils parmi ceux qui sont étudiés ; si on avait affaire à des sels très volatils comme ceux de mercure ou d'aluminium, le tube scellé, beaucoup plus facile à préparer alors, reprendrait sans doute tous ses avantages. Dans le cas présent la décharge se poursuit facilement plusieurs heures sans surveillance avec une régularité parfaite.

CHAPITRE III

Caractères généraux des spectres observés.

Plusieurs auteurs, Esclangon avec une particulière netteté, ont mis en lumière les deux régimes différents de décharge dans un tube placé dans l'axe d'un solénoïde parcouru par un courant de haute fréquence : le régime à faible brillance dit *électrostatique* et le régime à grande brillance dit *induit*. Le passage de l'un à l'autre quand on fait croître l'excitation à laquelle le tube est soumis se fait avec une discontinuité plus ou moins marquée, parfois même d'une façon continue.

Mes observations confirment en tous points celles d'Esclangon : avec les vapeurs de sels métalliques la distinction des deux régimes est d'autant plus évidente que les spectres émis par la décharge diffèrent totalement de l'un à l'autre. Le régime induit correspond à la prédominance des spectres atomiques, le régime électrostatique à la prédominance des spectres moléculaires.

Le régime électrostatique est sensiblement le même dans la décharge sans électrodes ou avec électrodes extérieures, avec cependant des différences notables dans certains cas (chlorure de manganèse, bromure de nickel et cobalt, iodure de calcium) et aussi une identité parfaite dans d'autres cas (chlorure de fer). La décharge entre électrodes extérieures paraît moins brutale et favorise encore le spectre de bandes

aux dépens des raies au point de faire quelquefois presque disparaître celles-ci. Il est vrai qu'en même temps l'intensité totale est diminuée, ce qui fait penser que les dissemblances signalées proviennent surtout d'une différence de potentiel entre les extrémités du tube moindres avec le montage à électrodes extérieures qu'avec le montage sans électrodes. Celui-ci sera toujours préféré pour les photographies de spectres à haute dispersion, celui-là est souvent supérieur quand on emploie une petite dispersion.

Pour montrer plus précisément ce qui se passe, décrivons une expérience-type : on part du tube froid contenant le sel et dans lequel on admet du néon pour amorcer la décharge. On observe tout d'abord le régime induit dans le néon et la couleur rouge éclatante du spectre d'arc du néon auquel s'ajoutent déjà, faibles et fines, les raies d'arc les plus intenses (généralement ultra-violettes) du métal. Si on chauffe modérément le tube avec les sels les plus volatils l'échauffement provoqué par la décharge suffit), on observe un changement brusque de couleur et on a le régime induit dans la vapeur saline à faible pression ($1/100$ à $1/10$ de mm. de Hg) : le spectre du néon disparaît pratiquement pour faire place au spectre d'arc du métal du sel ⁽¹⁾ : la brillance est comparable à celle d'un arc au mercure moyennement poussé. Dans ce régime les bandes sont complètement absentes ou masquées par l'intensité du spectre atomique à raies très nombreuses. Quelques exceptions à cette dernière règle sont offertes par

(1) On aperçoit tout de même les raies les plus intenses du néon : son spectre ne disparaît pas *totalement*, au contraire de ce qui a été observé dans des décharges en courant continu dans un mélange gaz rare-mercure (SIEBERTZ, *Annalen der Phys.*, 27 (1936), 421) où le spectre du gaz rare disparaît *entièrement* si c'est du néon, *non* si c'est de l'argon. Mais les gaz employés ici ne sont pas purs (c'est-à-dire que le néon peut contenir de l'argon), ce qui suffirait peut-être à expliquer la différence : ce point serait à élucider.

des sels comme le chlorure de nickel ou l'iodure de calcium qui montrent déjà leur spectre de bandes (quoique le spectre d'arc superposé soit plus intense, dans le régime induit : ces bandes sont émises par les groupements NiCl et CaI qui ont une énergie de dissociation suffisante pour subsister dans ces conditions.

Si le tube est chauffé davantage et le sel vaporisé abondamment de façon que la pression atteigne ou dépasse le millimètre de Hg, on établit le régime électrostatique avec une couleur caractéristique du sel et une brillance beaucoup moindre. La décharge a tendance à se concentrer dans l'axe du tube, indice de pression élevée ; ceci particulièrement avec les sels très volatils tels que les iodures de mercure ou d'aluminium. Pour les pressions plus élevées de l'ordre du centimètre de Hg, la décharge s'éteint. Le spectre dans ce régime se compose surtout de bandes, mais les raies d'arc du métal, parfois très peu intenses, ne sont jamais complètement absentes. Si en même temps que le sel il y a du néon, son spectre est tout entier visible quoique relativement très faible.

Dans l'un et l'autre régime l'halogène du sel ne se manifeste que par les raies les plus intenses de son spectre d'arc, encore sont-elles très faibles. Dans deux conditions seulement ce spectre d'arc est émis tout entier avec intensité : excitation produite soit avec une grande puissance en ondes longues, soit avec des ondes très courtes, et dans les deux cas tube non chauffé et décharge amorcée par le néon. On peut supposer que le plasma contient alors des électrons rapides qui sans vaporiser le sel lui arrachent des atomes d'halogène et les excitent.

Rapprochons cette observation de celle des spectres émis par les halogènes seuls avec les mêmes oscillateurs. Tandis que l'iode donne uniquement son spectre de bandes, le chlore et le brome émettent dans le régime induit leur spectre atomique d'arc et un *spectre continu ultra-violet* très intense

s'étendant à partir de la fin du visible jusqu'au delà de la limite de mes observations (2 300 Å). Dans le régime électrostatique ce continuum disparaît presque totalement, mais les bandes d'émission visibles que l'on connaît chez ces éléments n'apparaissent, avec le chlore tout au moins, que très difficilement et dans des conditions mal définies et peu reproductibles et seulement si le tube est placé entre électrodes extérieures.

CHAPITRE IV

Généralités sur les résultats spectroscopiques.

Les sels étudiés dans ce travail sont les suivants : chlorures, bromures, iodures de fer, nickel, cobalt et manganèse ; chlorure et bromure chromiques ; iodures de calcium, strontium, baryum. Tandis que les iodures des métaux ferreux et le bromure chromique ne montrent aucun spectre moléculaire, tous les autres en émettent de très riches et très compliqués s'étendant sur tout le visible et le proche ultra-violet ⁽¹⁾.

Quelques indications sont utiles ici sur la partie spectrographique du travail. J'ai utilisé trois spectrographes : d'abord un petit spectrographe Hilger pour le visible à un prisme de verre très dense, avec des plaques Ilford panchromatiques sensibles jusqu'à 6 700 Å, limite du domaine spectral étudié (dispersion : 20 Å/mm. près de 4 000 Å, 100 Å/mm. autour de 6 500). Le second est un spectrographe de quartz : cet instrument construit pour MM. L. et E. Bloch a un prisme de Cornu de 8 cm. de côté et pour objectif une lentille simple de 7 cm. de diamètre et de 1 m. de foyer ; le champ est courbe et il faut plusieurs plaques pour photographier tout le spectre, mais la dispersion est déjà de 12 Å/mm. au voisinage de 3 500 Å : sa principale qualité est une grande luminosité associée à une dispersion déjà élevée. Il m'a servi à

(1) Les premiers résultats de ces mesures ont fait l'objet de quelques notes : *Comptes Rendus*, **200** (1935), 1072 ; **201** (1935), 389 ; **204** (1937), 761 et 1929 ; **206** (1938), 1634.

explorer l'ultra-violet jusqu'à 2 400 Å environ ; mais aucune bande de longueur d'onde inférieure à 3 000 Å n'a été observée avec les sels étudiés. Je me suis servi enfin d'un grand spectrographe à trois prismes de verre de 2 m. de foyer dont la dispersion est de 10 Å/mm. autour de 5 600 Å et atteint 3,4 Å/mm. au voisinage de 4 000 Å. Cet instrument dont l'ouverture est de $f/20$ est très lumineux relativement à sa grande dispersion ; son optique est d'une très haute qualité ⁽¹⁾. L'emploi en est compliqué par l'importance de la dérive thermique des raies sensible déjà sur des raies fines pour une variation de 0°,1 de la température des prismes. Pour assurer la constance de cette température la boîte qui les contient ainsi que les montures de l'objectif et de la lentille collimatrice sont à double paroi et renferment de l'eau.

En raison du caractère naturellement diffus des bandes étudiées ici et des poses assez courtes (3 heures au plus) qui ont suffi, il n'a pas été jusqu'ici nécessaire de mettre en œuvre le dispositif de réglage de la température par circulation d'eau qui a été prévu.

Pour tous les clichés l'arc au fer a servi de repère : la mesure des longueurs d'onde est d'ailleurs facilitée par la présence des raies du métal du sel étudié (métaux à raies très nombreuses !) qui complètent les repères et apportent des contrôles. La précision des mesures est limitée par la définition même des objets à mesurer : les têtes de bandes bien nettes sont mesurées à mieux que 0,1 Å près dans les cas les plus favorables, à 0,5 Å près dans la plupart des cas, et pour les accidents flous l'erreur possible peut s'élever à 1 Å et même davantage. Dans l'échelle des fréquences les incertitudes sont de 0,2 à 0,5 cm.⁻¹ pour les bandes les mieux définies, quelques cm.⁻¹ pour la plupart des autres. Le caractère diffus des bandes rend quelquefois illusoire l'avan-

(1) Cet appareil a été construit suivant les indications de MM. L. et E. Bloch, et sera décrit ultérieurement en détail.

tage d'une grande dispersion : certains spectres sont plus distincts avec le petit spectrographe qu'avec le grand.

Le caractère commun de tous les spectres observés avec les sels des métaux ferreux est une extrême complication. Nulle part on n'y trouve les régularités frappantes des bandes émises par les sels des éléments à caractère métalloïdique (Al, Bi, Sn, Pb) ou des sels cuivreux, ou encore des sels alcalino-terreux, comme on le verra plus loin. Avec ces molécules un grand nombre de bandes s'ordonnent en quelques états électroniques représentés chacun par de nombreux niveaux de vibration. Ici, au contraire, d'une part les bandes individuelles sont mal définies, la plupart n'ont pas d'arêtes et le sens du dégradé ne peut souvent pas être déterminé ; d'autre part elles sont disposées sans régularités soit isolées, soit groupées en amas de structure compliquée répartis eux-mêmes sans ordre dans le spectre. On peut admettre qu'il y a un grand nombre de systèmes électroniques enchevêtrés dont chacun n'est représenté que par quelques bandes. Exceptionnellement quelques systèmes sont bien développés : ceux-là pourront être analysés.

Les molécules étudiées sont triatomiques, du type MX^2 ; mais comme je l'ai déjà dit il est vraisemblable que la plupart des bandes observées ont leur origine dans la molécule diatomique MX . Il en est ainsi en effet pour tous les sels polyatomiques dont les spectres d'émission ont été analysés, les rudiments d'analyse que j'ai pu faire et les valeurs trouvées pour les fréquences de vibration conduisent à la même idée, qui est renforcée par la découverte très probable de l'effet d'isotopie dans le cas de $MnCl$. J'ai pu saisir dans quelques cas l'émission de la molécule complète qui se présente comme un spectre continu soit qu'il s'agisse d'un vrai continuum, soit que la dispersion ne permette pas d'apercevoir la structure trop serrée ⁽¹⁾. Enfin pour d'autres sys-

(1) Ces spectres continus ne se voient bien que sur les spectrogrammes à petite dispersion.

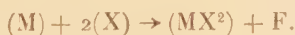
tèmes le doute subsiste s'ils sont émis par des molécules di- ou triatomiques.

On doit maintenant se demander ce qu'il est possible de prévoir théoriquement sur les spectres de ces molécules MX que nous croyons être à l'origine des spectres observés ici. Les renseignements à notre disposition sont de deux sortes : les données thermochimiques d'une part qui imposent des limites aux énergies de dissociation que l'on doit retrouver dans les spectres ; les données spectrales sur les atomes constituants d'autre part qui permettent de prévoir le nombre et la multiplicité des termes moléculaires.

Données thermochimiques. — Les tables fournissent des valeurs de la chaleur de formation Q des sels, sel anhydre solide à partir du métal solide et de l'halogène gazeux moléculaire, soit, en représentant par $[\]$ l'état solide du corps désigné et par $(\)$ l'état gazeux :



Ce qu'il nous faut c'est la chaleur de formation F du sel à l'état gazeux à partir du métal supposé gazeux et de l'halogène gazeux atomique :



F est la somme de l'énergie de dissociation de la molécule diatomique (MX) dans son état fondamental, D_{MX} , et de la chaleur de dissociation de la molécule triatomique (MX_2) en un atome d'halogène normal et une molécule (MX) . On déduit F de Q par une méthode classique qui consiste à appliquer le principe de l'état initial et de l'état final au cycle suivant, dans lequel on désignera par S les chaleurs de sublimation :

Réactions	Quantités de chaleur	
	absorbées	cédées
$[M] + (X^2) \rightarrow (M) + 2(X)$. . .	$S_M + D_{X^2}$	
$(M) + 2(X) \rightarrow (MX^2)$. . .		F
$(MX^2) \rightarrow [MX^2]$. . .		S_{MX^2}
$[MX^2] \rightarrow [M] + (X^2)$. . .	Q	

donc :

$$Q + S_M + D_{X^2} = F + S_{MX^2}$$

ou :

$$F = Q + S_M - S_{MX^2} + D_{X^2}$$

Pour l'application à la spectroscopie les chaleurs de réaction et de sublimation doivent être *réduites au zéro absolu* afin d'en éliminer l'énergie de vibration : les tables de Landolt par exemple fournissent les éléments nécessaires ⁽¹⁾.

Les mêmes tables donnent les chaleurs de sublimation des métaux S_M et des chlorures S_{MCl^2} déjà réduites au zéro

⁽¹⁾ Cette réduction se fait en imaginant qu'on refroidit les corps jusqu'au zéro absolu, qu'on y fait la réaction, puis qu'on réchauffe les produits de la réaction jusqu'à la température ordinaire. On a alors :

$$Q_T = Q_0 + \int_0^T c_{[M]} dT + \int_0^T c_{v[X^2]} dT - \int_0^T c_{[MX^2]} dT$$

la table donne les éléments suivants : les capacités calorifiques

atomiques c_M des métaux à toute température, d'où $\int_0^T c_{[M]} dT$,

la capacité calorifique moléculaire à volume constant du chlore $c_{v(X^2)}$ qu'on extrapole jusqu'à 0° K en la prenant identique à celle d'un gaz monoatomique (argon). Pour $c_{[MX^2]}$ enfin on a des mesures à toute température pour $PbCl^2$ et $PbBr^2$ qui servent pour les chlorures et les bromures respectivement. Tous ces calculs sont assez sommaires mais amplement suffisants, la différence entre Q_T et Q_0 n'étant que de 2 o/o environ.

absolu ⁽¹⁾. Pour les bromures on n'a aucune donnée sur les tensions de vapeur, on sait seulement qu'ils sont moins volatils que les chlorures ; je me suis contenté de diminuer de 10 o/o environ la chaleur de sublimation des chlorures. Les énergies de dissociation D_X^2 des molécules d'halogènes sont tirées des données spectroscopiques ⁽²⁾ : $D_{Cl^2} = 56,8$, $D_{Br^2} = 45$ Kcal./mol.-g.

Au moyen de ces données nous sommes maintenant en mesure de dresser le tableau suivant (énergies exprimées en Kcal./mol.-g.) :

Corps :	NiCl ²	CoCl ²	FeCl ²	MnCl ²	NiBr ²	CoBr ²
Q_T . .	74,6	74,8	82	112	61,5	63,8
Q_0 . .	76,1	76,4	84,2	113,5	63,5	65,8
F . .	176,7	189,8	198	195,2	160	160

Données spectroscopiques. — Dans quelle mesure peut-on prévoir les termes de la molécule diatomique MX à partir de ceux des atomes constituants M et X ?

La formation des termes moléculaires à partir des termes atomiques peut revêtir deux formes principales très différentes suivant la façon dont les moments électroniques orbitaux et de spin se composent dans chacun des deux atomes et dont les moments résultants des deux atomes se composent entre eux dans la molécule.

Supposons d'abord que dans chaque atome les moments orbitaux des différents électrons extérieurs aux couches complètes se composent entre donnant des moments résultants L_1 et L_2 , tandis que les moments résultants de spin sont S_1 et S_2 . En même temps dans la molécule l'intensité du

⁽¹⁾ Ces chaleurs de sublimation ne proviennent pas de mesures directes mais sont déduites des mesures de tension de vapeur par la formule de Clapeyron. Leur degré d'incertitude est important (10 o/o) et souligné par la divergence des résultats quand il y en a de plusieurs sources.

⁽²⁾ MULLIKEN. *Rev. of Modern Phys.*, 4 (1932), 77 (tables).

champ électrique axial des noyaux est telle que l'interaction des deux moments L et S dans chaque atome est brisée et qu'ils prennent des mouvements de précession indépendants autour de l'axe. Dans ces conditions les projections sur l'axe M_{L_1} , M_{L_2} , M_{S_1} , M_{S_2} sont séparément quantifiées. Le moment orbital de la molécule par rapport à l'axe Λ , est la somme des projections M_{L_1} et M_{L_2} et peut prendre les valeurs :

$$\begin{aligned} L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \dots, 0 \\ L_1 + L_2 - 1, \dots, 0 \\ \dots \\ L_1 - L_2, \dots, 0 \end{aligned}$$

tandis que le spin résultant de la molécule peut être :

$$S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, S_1 - S_2.$$

Ce cas correspond à la formation de *multiplets moléculaires* ⁽¹⁾ : chacun d'eux est un groupe de niveaux correspondant aux différentes orientations possibles de S , c'est-à-dire aux différentes valeurs de sa projection Σ sur l'axe pour une valeur donnée de Λ . Un système de bandes est alors divisé en *sous-systèmes* en nombre égal à la multiplicité $2S + 1$ ⁽²⁾ : entre deux bandes correspondantes de deux sous-systèmes adjacents il y a une différence constante de fréquence, et si les hypothèses sur les énergies mutuelles des différents moments qui caractérisent le couplage a sont exactement réalisées, les intervalles entre les différents sous-systèmes sont égaux.

Que donnent ces considérations appliquées aux atomes auxquels nous nous intéressons ?

Il faut d'abord se demander dans quels états ces atomes sont susceptibles de prendre naissance comme produits de dissociation des molécules : dans l'état normal d'abord et

⁽¹⁾ Cas *a* de Hund et de Mulliken.

⁽²⁾ Quand la séparation des sous-niveaux devient très petite (énergie mutuelle de S et Λ très petite) il n'y a plus de sous-systèmes distincts, mais une bande unique avec une structure de rotation particulière : c'est le cas *b*.

aussi, vraisemblablement dans les états excités d'énergie faible, 10 000 à 20 000 cm^{-1} . pour fixer les idées, puisque toutes les transitions observées correspondent à des différences d'énergie de 30 000 cm^{-1} au maximum.

Le niveau fondamental du chlore est $3s^2 3p^5 {}^2P$ et comme le terme immédiatement supérieur $3s^2 3p^4 4s {}^4P$ a une énergie de 72 000 cm^{-1} il est peu probable qu'il intervienne comme produit de dissociation. On n'envisagera donc comme constituant que l'atome de chlore non excité, ce qui donne $L_1 = 1$, $S_1 = \frac{1}{2}$.

Les métaux ferreux au contraire ont tous des niveaux excités dépassant leur état fondamental de moins de 10 000 cm^{-1} qui doivent être envisagés comme produits de dissociation presque au même titre que l'état non excité.

Cet état est pour le *chrome* $3d^5 4s {}^7S$, soit $L_2 = 0$, $S_2 = 3$, ce qui donne en appliquant les règles précédentes $\Lambda = 1$ ou 0 avec les spins $3\frac{1}{2}$ et $2\frac{1}{2}$, c'est-à-dire des états Π et Σ^+ avec les multiplicités 8 et 6. Il y a un terme 5S de la même configuration et $3d^4 4s^2 {}^5D$ peu supérieurs, qui conduisent à des valeurs de Λ de 0 à 3 avec les multiplicités 6 et 4.

Le *manganèse* a pour terme fondamental $3d^5 4s^2 {}^6S$ et le suivant est $3d^6 4s {}^6D$, 17 000 cm^{-1} au-dessus : les multiplicités moléculaires sont 7 et 5, les valeurs de Λ comme précédemment.

Le *fer* a pour niveau fondamental $3d^6 4s^2 {}^5D$, puis viennent les termes très voisins $3d^7 4s {}^5F$ et $3d^6 4s^2 {}^3F$: les multiplicités moléculaires sont 6 et 4. Avec le *cobalt* dont les termes inférieurs sont $3d^7 4s^2 {}^4F$ (état normal) et $3d^8 4s {}^4F$ et $3d^7 4s^2 {}^2F$ les multiplicités sont impaires, 1, 3, 5 ; avec le *nickel* (terme fondamental $3d^8 4s^2 {}^3F$ et termes voisins $3d^9 4s {}^3D$ et 1D) elles sont paires : 2 et 4. Nous n'avons pas répété dans chaque cas les valeurs de Λ ; pour un terme F c'est-à-dire pour $L_2 = 3$ on a les termes moléculaires suivants :

Γ (1 fois), Φ (2 fois), Δ (3 fois), Π (3 fois), Σ^+ (2 fois), Σ^- ,

Mais la construction des termes moléculaires peut se faire d'une façon toute différente. Dans chaque atome L et S sont couplés entre eux pour former un moment résultant J : il peut arriver que ces moments résultants J_1 et J_2 gardent leur individualité dans la molécule et que leurs projections M_1 et M_2 sur l'axe de la molécule soient séparément quantifiées ; la somme de ces projections Ω est alors le seul nombre quantique distinctif de la molécule ⁽¹⁾. Ce cas est naturellement celui qui se présente quand dans chaque atome J est déjà le seul nombre quantique bien défini (couplage $j-j$) et aussi quand les noyaux étant relativement éloignés le champ électrique axial est impuissant à briser l'interaction de L et S dans chaque atome. Précisément l'une et l'autre conditions sont assez bien réalisées dans les molécules que nous considérons : les termes des halogènes et des métaux à nombreux électrons périphériques sont mal représentés par le symbolisme de Russell-Saunders, la séparation des niveaux d'un terme multiple étant du même ordre de grandeur que la séparation des termes de symboles différents ; d'autre part les fréquences de vibration que nous serons conduits à admettre indiquent des distances entre noyaux relativement grandes. Dans ces conditions le moment électronique résultant Ω de la molécule peut prendre les valeurs suivantes :

$$J_1 + J_2, J_1 + J_2 - 1, \dots, \frac{1}{2} \text{ ou } 0$$

$$J_1 + J_2 - 1, \dots, \frac{1}{2} \text{ ou } 0$$

...

$$J_1 - J_2, \dots, \frac{1}{2} \text{ ou } 0 \text{ } ^{(2)}$$

Si nous appelons J_1 le plus grand des deux pour le chrome

⁽¹⁾ Cas c de MULLIKEN : cf. *Rev. of Modern Phys.*, 3 (1931), 113 et s. ; et 4 (1932), 24 et s.

⁽²⁾ La dernière valeur de Ω dans chaque ligne est 0 ou $\frac{1}{2}$ suivant que $J_1 + J_2$ est entier ou demi-entier.

par exemple le quantum total du terme 1S est $J_1 = 3$; pour le chlore $J_2 = \frac{1}{2}$ dans le terme $^2P_{\frac{1}{2}}$ et $\frac{3}{2}$ dans le terme $^2P_{\frac{3}{2}}$; les valeurs de Ω des termes moléculaires issus de ces termes atomiques seront :

$$3 \frac{1}{2}; 2 \frac{1}{2} \text{ (2 fois)}; 1 \frac{1}{2} \text{ (2 fois)}; \frac{1}{2} \text{ (2 fois) si } J_2 = \frac{1}{2}$$

$$4 \frac{1}{2}; 3 \frac{1}{2} \text{ (2 fois)}; 2 \frac{1}{2} \text{ (3 fois)}; 1 \frac{1}{2} \text{ (4 fois)}; \frac{1}{2} \text{ (4 fois) si } J_2 = \frac{3}{2}.$$

Le nombre total de termes est encore plus grand que dans le cas **a**, parce que les termes Σ de ce cas correspondent à plusieurs valeurs de Ω et par suite à plusieurs termes distincts du cas **c** ⁽¹⁾.

Ici les termes n'ont plus de raison d'être associés en multiplets, ils sont répartis plus uniformément dans l'échelle des fréquences. Les bandes se présentent alors comme des systèmes de « simplets » plus ou moins éloignés les uns des autres. Il n'est pas exclu que quelques termes, deux par exemple, soient à la fois rapprochés et doués de constantes de vibration voisines : on aura alors un système de doublets apparents qui n'autorisera aucune conclusion quant aux nombres quantiques et au mode de couplage des états correspondants. De la sorte le guide constitué par des *multiplicités connues à l'avance* pour chaque sel dans le cas du couplage **a**, nous fera défaut toutes les fois que le couplage **c** sera réalisé, c'est-à-dire le plus souvent.

Il ne faut pas oublier qu'il n'y a aucun critère simple qui permette de prédire si un terme moléculaire est attractif ou répulsif : les premiers seuls naturellement peuvent donner naissance à des bandes. En pratique la moitié au moins des

(¹) Strictement parlant pour un terme Σ , Ω n'est pas défini ; mais il le devient dès que le champ électrique axial est plus faible (Cf. MULLIKEN, *Rev. of Modern Physics*, 2 (1930), 95.

termes théoriquement possibles que nous avons dénombrés seront répulsifs. Les termes attractifs restent nombreux : quelles sont les régularités que nous devons nous attendre à rencontrer le plus souvent ? Ces états ont des énergies et des stabilités pas très différentes, c'est-à-dire des courbes de potentiel de formes pas très différentes, donc des fréquences de vibrations pas très différentes : l'association de bandes qui met en évidence la différence des fréquences vibratoires de l'état inférieur et de l'état supérieur comme intervalle de deux bandes consécutives est la *séquence*, qui correspond à un saut déterminé du quantum de vibration $\nu' - \nu'' = C^{\text{te}}$. Les séquences doivent donc être bien marquées dans les systèmes que nous rencontrerons et consister en suites de bandes semblables, rapprochées, à peu près équidistantes en fréquence. Par contre il y aura très peu de séquences dans un système souvent même une seule ; $\nu' - \nu'' = 0$.

Dans les cas où on aura réussi à trouver un certain nombre de niveaux de vibration du même état électronique, le calcul des constantes se fait de la façon suivante. On cherche pour l'énergie de vibration une fonction de la forme :

$$G(\nu) = \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - x\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

les différences entre les niveaux consécutifs sont alors :

$$\Delta G(\nu) = \omega - 2x\omega(\nu + 1)$$

la fréquence ω s'obtient par extrapolation de ces différences pour $\nu = -1$:

$$\omega = \Delta G(-1)$$

et le coefficient d'anharmonicité $x\omega$ par la moyenne des différences secondes :

$$\Delta^2 G(\nu) = 2x\omega.$$

L'origine du système se déduit de la fréquence de la bande (0,0) par la formule :

$$\nu_e = \nu_{(0,0)} - \frac{\omega' - \omega''}{2} + \frac{x'\omega' - x''\omega''}{4} \quad (1)$$

où le terme contenant les $x\omega$ est généralement négligeable.

Toutes ces relations ne sont en réalité rigoureusement applicables qu'aux *origines* des bandes, ce qui suppose qu'on en a fait au moins sommairement l'analyse de rotation : nous nous en servons toujours en les appliquant faute de mieux aux *arêtes* des bandes.

(1) Comme toujours ' désigne l'état supérieur, " l'état inférieur.

CHAPITRE V

Sels de nickel.

Les trois halogénures anhydres NiCl^2 , NiBr^2 , NiI^2 ont été étudiés. Le chlorure est préparé à partir du sel hydraté $\text{NiCl}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ de Kahlbaum : la déshydratation commence par un chauffage à l'étuve qui amène au monohydrate mais la dernière molécule d'eau ne peut être enlevée par la chaleur seule sans décomposition : il faut chauffer le sel dans un courant de gaz chlorhydrique sec ; il se sublime partiellement en paillettes couleur de miel. Le bromure est obtenu par synthèse en faisant passer du brome distillé sur du nickel réduit chauffé ; le sel est ensuite sublimé dans le vide pour le séparer de l'excès de nickel et du coton de verre qui lui servait de support : il se présente sous la forme de beaux cristaux orangés. L'iodure enfin s'obtient par la méthode de Guichard ⁽¹⁾ en chauffant longtemps en tube scellé de l'iode et des fils de nickel : il se sublime en très belles tables de couleur noir bronzé.

Ces sels sont tous volatils dans le vide mais l'iodure se décompose en même temps qu'il se sublime et je n'ai pu obtenir avec lui aucun autre spectre que celui du nickel (régime induit) ou de l'iode (régime électrostatique).

Le chlorure et le bromure émettent chacun deux spectres tout différents dont l'un est continu (ou paraît tel à faible dispersion) et peut être attribué à la molécule triatomique NiX^2 , tandis que l'autre composé de bandes discrètes dégra-

⁽¹⁾ *Comptes Rendus*, **145** (1907), 807.

dées pour la plupart vers le rouge doit appartenir à la molécule diatomique NiX .

Précisons les conditions d'apparition de ces deux spectres. Avec le chauffage des tubes au chalumeau les bandes apparaissent facilement, les continua sont peu visibles : ceci doit être en relation avec les surchauffes locales par la flamme dont nous avons déjà vu le rôle et qui favorisent la dissociation du sel ⁽¹⁾. Par ailleurs si on excite NiCl^2 avec l'oscillateur de grande puissance on observe un régime induit dont le spectre contient encore les bandes quoique le spectre atomique soit déjà plus intense, et où le continuum a complètement disparu puisqu'il y a un vide dans le spectre à la place de son maximum. A mesure que la puissance et la tension appliquées croissent les bandes diminuent d'intensité relativement aux raies. Dans des conditions opposées, aux excitations les plus douces réalisées (chauffage régulier dans un four, puissance modérée, ondes un peu plus longues), les bandes sont très faibles, presque absentes, le continuum très intense constitue pratiquement à lui seul tout le spectre. L'introduction de néon dans le tube à ce moment renforce les bandes. De même si on emploie le montage à électrodes extérieures on a le continuum à peu près pur, et ici encore les bandes apparaissent mieux si on admet du néon dans le tube. Le rôle de celui-ci dans les deux cas paraît être de céder aux molécules du sel un surcroît d'énergie probablement par chocs de seconde espèce.

Toutes ces observations admettent une interprétation commune : les conditions qui permettent aux molécules de rester intactes correspondent à l'intensité maxima du continuum ; si on favorise une dissociation partielle on a les bandes, qui à leur tour font place aux raies quand la dissociation devient complète. De là résulte l'attribution du continuum à NiX^2 , des bandes à NiX , des raies à l'atome neutre Ni .

(1) Cf. p. 12.

Le spectre continu du chlorure présente son maximum vers 5300 Å, celui du bromure en a deux distincts, vers 5800 Å et 6300 Å.

Les bandes sont pour les deux sels dégradées en très grande majorité vers le rouge, elles ont souvent des arêtes bien définies, le dégradé est tantôt long, tantôt très court ce qui donne alors aux bandes observées avec une faible dispersion l'aspect de raies à peine dissymétriques ⁽¹⁾.

L'analyse de ces spectres est peu avancée. Les bandes de NiCl ont été observées postérieurement à mes premières publications et indépendamment, semble-t-il, par K. R. More ⁽²⁾ : dans sa courte note cet auteur indique seulement qu'il trouve quatre systèmes dont il donne les constantes, en particulier quatre fréquences intervenant tantôt dans l'état supérieur, tantôt dans l'état inférieur : 399,6 et 402,9; 419,1 et 420,4 cm.⁻¹ mais sans dire combien de bandes groupe chaque système. Cette classification n'est pas incompatible avec mes mesures en ce sens que les constantes données permettent de retrouver les fréquences d'un certain nombre de bandes importantes. Toutefois celles qui lui échappent paraissent encore plus nombreuses et surtout je ne retrouve pas les *progressions* qui seules donneraient un appui positif à la classification.

Enumérons les principales régularités du spectre de NiCl : les systèmes indiqués par K. R. More s'y retrouvent sous une forme un peu différente.

A. — Deux fragments de progressions :

23 333	397	23 730	399	24 129		
		417		417		
		23 313	399	23 712	400	24 112

⁽¹⁾ Pour certaines cet aspect persiste à grande dispersion et peut laisser quelques doutes sur leur nature de bandes.

⁽²⁾ *Physical Rev.*, 51 (1937), 1019.

TABLE I. — Bandes de NiCl^2 .

Références	Désig.	Intensité	λ	ν	Références	Désig.	Intensité	λ	ν
C	Rdb	{ 5	4 061,3	24 615,7	D	Rcc	1	4 318,1	23 151,8
	Rd	5	64,3	613,9	»	»	0	22,7	127,2
	Rc	2	81,3	597,6	B	Rd	0	30,9	83,4
	Rcc	4	94,3	495,1	»	Rc	2	96,7	22 738,0
	»	5	95,3	417,3	B	Rdb	3	{ 99,4	724,0
	»	7	99,3	411,4		R	1	8	721,9
	»	3	100,2	387,6		Rd	0	4 400,7	717,3
	»	4	04,2	382,2		R	0	04,6	697,2
	»	3	08,7	358,4		Rd	0	07,3	683,3
	»	3	354,3	331,8	»	R	00	11,1	663,7
A	R	3	08,7	327,6	»	Rd	3	80,2	314,2
	»	3	09,4	129,2	»	»	2	83,2	300
	»	3	43,2	111,7	»	»	2	86,2	284,3
	»	4	46,2	730,0	»	»	2	563,0	21 909,3
	»	2	212,9	23 712,5	»	Rcc	3	67,0	890,1
	»	5	15,9	332,9	»	»	3	4 625,8	611,8
	»	2	84,6	313	»	R	1	30,4	590,4
	»	0	88,2	222,3	»	»	0	4 701,4	264,3
	Rcc	6	4 305,0	209,4	»	»	1	05,4	246,3
	»	1	07,4	200,2	»	»	4	09,3	228,7
D	»	4	09,1	187,8	R	R	2	4 972,0	20 107,0
	»	0	11,4	177,6	R	R	3	5 007,0	19 966,5
	»	3	13,3	164,2	R	R	6	13,2	941,8
	»	00	15,8		Rc ⁽¹⁾		4	5 352,2	18 678,7
	»								

(1) La première d'une séquence, dont les autres sont peu visibles.

Légende des tables. — La colonne « Références » contient les renvois du texte. Sens du dégradé : V, vers le violet ; R, vers le rouge ; C, dégradé court ; L, dégradé long ; m, M, maximum selon leur importance ; d, diffus ; dd, très diffus ; db, double ; S, maximum très étroit ayant l'aspect d'une raie. Intensités estimées visuellement. La précision donnée est variable et correspond à celle des mesures, les décimales sur la fréquence sont données à titre indicatif et comportent une erreur probable de plusieurs unités.

suggèrent l'existence d'une fréquence voisine de 402 cm.^{-1} , tandis que l'autre vaudrait environ 417 cm.^{-1} ; nous ne pouvons pas savoir laquelle appartient au niveau inférieur : le sens de dégradé vers le rouge indiquerait la plus grande; je préférerais cependant admettre que c'est le niveau inférieur qui donne des progressions ⁽¹⁾ donc que $\omega'' = 402$.

B. — Un groupe de bandes intenses voisin de 4400 Å contient la séquence suivante :

22 738 21 717 20 697 14 683 19 664

que nous pouvons rattacher à d'autres fragments de séquences et à quelques autres bandes pour former le système suivant :

v''	$v' \rightarrow 0$	1	2	3	4
↓					
0	22 738				
1		22 717			
		403			
2		22 314	383	22 697	386 23 083
			397		400
3			22 300	383	22 683
			391		399
4			21 909	375	22 284 380 22 664
				394	
5				21 890	

qui indique une fréquence ω'' voisine de 407 et ω' de 386 cm.^{-1} .

C. — Une régularité frappante est la suite de quatre bandes à dégradé très court munies chacune d'un satellite et voisine de 4095 Å :

24 417 29 388 30 358 26 332
 6 6 4 4
 411 29 382 28 354 26 328

⁽¹⁾ Le sens dans lequel les intervalles paraissent diminuer confirme cette idée.

TABLE II. — Bandes de NiBr².

Références			λ	Intensité	λ	Intensité	Désig.	Références	λ	Intensité	Désig.	Références
			ν									
A			25 437,5	5	3 930,1	5	RL	C	4 456,3	5	R	C
»			114,1	2	80,6	2	R	»	4 541,6	4	Rd	»
»			68,2	4	88,0	4	RL	»	54,8	4	RL	»
»			24 795,2	2	4 031,9	2	R	»	90,2	10	Re	»
»			761,4	5	37,4	5	RL	»	98,3	7	R	»
B			23 952,3	2	4 173,8	2	R	»	604,5	6	RL	»
»			867,1	1	88,7	1	»	C	37,2	4	Rd	C
»			787,5	3	4 202,7	3	»	»	59,6	5	»	»
»			626,2	4	31,4	4	»	»	64,6	5	»	»
»			548,3	3	45,4	3	»	»	69,0	5	»	»
»			57,7	4	57,7	4	»	»	75,3	2	»	»
»			480,3	4	87,6	4	»	»	126,8	2	»	»
»			314,9	2	87,6	2	Rd	»	383,0	2	»	»
»			257,4	3	98,3	3	»	»	732,1	1	»	»
»			171,7	2	4 314,4	2	»	»	38,3	1	»	»
»			021,8	2	42,5	2	R	»	44,0	4	»	»
B			22 959,4	1	42,5	1	Rd	»	96,9	2	R	»
»			683,3	4	54,3	4	R	»	823,3	3	R	»
»			610,9	0	4 407,3	0	Rd	»	96,2	3	RL	»
				3	21,4	3	R	»	4 992,8	1	RL	»
									22 433,9			
									012,5			
									21 948,7			
									779,0			
									711,8			
									558,7			
									455,1			
									432,1			
									411,9			
									383,0			
									098,3			
									073,4			
									841,0			
									726,9			
									417,9			
									023,3			

qui doit être une séquence ; vraisemblablement $v' - v'' = 0$, avec un système de « doublets » très serrés de séparation $\Delta v = 5 \text{ cm.}^{-1}$, mais il ne lui correspond aucune autre séquence qui permette de calculer séparément ω' et ω'' .

D. — La même remarque s'applique au groupe également très marquant voisin de $4305 \text{ \AA}$; suite de bandes flanquées chacune d'un satellite faible (invisible pour les dernières) :

23	222	22	200	22	178	26	152	25	127
	13		12		14				
209		21	188	24	164				.

indiquant des doublets d'écart 13 cm.^{-1} . La présence de ces doublets très étroits est difficile à expliquer.

Ces régularités sans conduire à des certitudes suggèrent l'existence de nombreux niveaux parmi lesquels le mieux défini a une fréquence voisine de 400 : c'est peut-être celle de NiCl non excité. La suite des moyennes des intervalles $\Delta G''(v'')$ est :

$$401 \quad 399 \quad 396 \quad 394$$

qui indique les valeurs $\omega'' = 403 \text{ cm.}^{-1}$; $x''\omega''$ voisin de 1 ⁽¹⁾.

Dans le spectre de NiBr nous trouverons des progressions assez développées appartenant à un niveau qui intervient toujours comme état inférieur.

A. — Les bandes $3930, 3988, 4037 \text{ \AA}$ ne sont pas simples,

(1) Pendant l'impression de ce travail est paru l'article détaillé de K. R. More (*Phys. Rev.*, 54 (1938), 122-125). La dispersion qu'il utilise est supérieure à la mienne, et la concordance entre ses nombres d'ondes et les miens en général excellente. Cependant je n'ai pas observé pour les systèmes C et D de NiCl les séquences latérales qui lui en ont permis la classification. Pour CoCl , d'autre part, il a observé et classé en partie les bandes de courte longueur d'onde, tandis que j'ai surtout étudié celles de grande longueur d'onde.

mais dans leur long dégradé on aperçoit, quoique pas assez nettement pour les mesurer, d'autres arêtes : chacune de ces trois bandes sera donc considérée comme une séquence, ce qui autorise à proposer le groupement suivant ⁽¹⁾ :

25 438				
324				
25 114		X		
319				
24 795	273	25 068	X	
		307		
		24 761	X	
				X

B. — Le système suivant avec ses progressions v'' bien développées est plus intéressant :

23 952				
326				
23 626	241	23 867		
311		319		
23 315	233	23 548	239	23 787
293		291		307
23 022	235	23 257	223	23 480
		297		
		22 960		
		297		
		22 683		

C. — Le groupement suivant est encore plus probable, il réunit les bandes les plus intenses du spectre groupées en séquences :

(1) Les bandes 3981 et 4031 appartiennent probablement à ces deux dernières séquences, mais comme elles sont peu intenses elles ne noient pas les arêtes suivantes 3988 et 4037 beaucoup plus fortes.

v''	$v' \rightarrow 0$		1		2		3		4
$\downarrow$									
0	21 779								
	324								
1	21 455	286	21 741	271	22 012				
			309		300				
2			21 432	280	21 712				
					300				
3					21 412				
					286				
4					21 126	257	21 383		
					285		285		
5					20 841	257	21 098		
6									21 073

La moyenne des intervalles observés dans les progressions v'' donne la suite :

323 314 302 292 281

qui définit la fréquence $\omega'' = 334 \text{ cm.}^{-1}$ et le coefficient d'anharmonicité $x''\omega'' = 5$. Ce coefficient est grand, phénomène relativement rare mais dont les exemples cependant ne manquent pas (halogénures d'argent entre autres). Nous pouvons admettre que ces constantes sont celles de la molécule NiBr non excitée.

Les valeurs de ω et de $x\omega$ fournissent des limites supérieures de l'énergie de dissociation qui sont intéressantes à considérer. On sait en effet que la formule de Birge :

$$D = \frac{\omega^2}{4x\omega}$$

donne des valeurs de D trop grandes, mais l'excès est d'autant moins important que la convergence des niveaux est plus rapide, c'est-à-dire $x\omega$ plus grand. On aura par suite des ordres de grandeur comparables en prenant pour NiCl les $2/3$ de $\frac{\omega^2}{4x\omega}$, soit $24\,000 \text{ cm.}^{-1}$ et pour NiBr $\frac{\omega^2}{4x\omega}$, soit 5 à $6\,000 \text{ cm.}^{-1}$.

Si nous nous rappelons que les énergies de formations totales F sont respectivement équivalentes à 62 000 et 56 000 cm^{-1} ⁽¹⁾, nous voyons que l'énergie à fournir pour obtenir la molécule diatomique NiX non excitée est de 37 000 cm^{-1} pour NiCl et de 50 000 cm^{-1} pour NiBr , tandis que l'énergie d'excitation de leurs divers états électroniques va de 20 à 25 000 cm^{-1} : on comprend alors que ces molécules soient très peu nombreuses et leurs bandes à peine visibles dans les décharges correspondant à la plus faible excitation.

(1) Cf. p. 25. Une Kcal./mol.-g. équivaut à 350 cm^{-1} .

CHAPITRE VI

Sels de cobalt.

Le chlorure et le bromure de cobalt n'offrent pas de grandes difficultés expérimentales : les sels hydratés perdent toute leur eau par chauffage à l'étuve à 130° ; la stabilité et la volatilité des sels anhydres sont analogues à celles des composés du nickel, un peu moindres.

L'iodure de cobalt est encore moins stable que celui de nickel ; il est complètement dissocié avant d'être volatilisé de façon appréciable ⁽¹⁾, et ne montre aucun spectre caractéristique.

Les spectres de CoCl^2 et de CoBr^2 ont un aspect général très analogue à celui des spectres des mêmes sels de nickel. Il existe encore un spectre continu et un spectre de bandes discrètes, mais ils ne se laissent pas aussi bien séparer et sont déjà mélangés aux excitations les plus douces réalisées. Néanmoins on se rend compte que des conditions comme le chauffage dans un four, ou le montage à électrodes extérieures favorisent le spectre continu : l'interprétation de ces deux spectres est donc encore : continuum émis par CoX^2 , bandes par CoX . Seulement il est probable que la répartition de l'énergie entre les deux étapes de la dissociation :



(1) D'après les traités de chimie il peut être partiellement sublimé dans le vide : c'est la décharge qui le dissocie complètement.

TABLE III. — *Bandes de CoCl²*.

Références	Désig.	Intensité	λ	ν	Références	Désig.	Intensité	λ	ν
	R	5	4 352,7	22 967,8	B	S	10	5 737,9	17 423,2
	R _d	4	4 462,3	403,7	»	MR	5	42,0	410,7
	Rd	7	4 506,8	183,5	»	Rd	3	46,0	398,6
	R	4	28,8	074,7	C	m	2	5 815,1	191,9
	Roc ⁽¹⁾	5	41,2	014,9	»	m''	3	18,1	183,0
	»	4	7	012,0	»	M	4	21,3	173,5
	»	4	42,3	009,1	»	Rdd	4	24,6	163,8
	»	4	43,0	005,7	»	m ⁽²⁾	1	28,2	153,2
	Rd	5	4 702,3	21 260,3	»	V	5	32,2	141,4
	Rdd	3	03,2	250,2	»	V''	8	37,5	125,9
	R	6	4 833,4	20 683,6	»	VL	4	43,1	109,5
	Rdb	4	5 031,3	19 870,1	D	Vd	1	6 014,5	16 621,9
	»	5	5 565,2	17 963,8	»	»	1	18,2	611,7
	»	5	66,0	961,2	»	Vdd	2	22,9	598,7
A	S	2	5 665,7	645,2	»	»	2	25,6	591,3
»	»	5	67,0	641,1	»	Vd	3	27,3	586,6
»	»	10	68,2	637,4	»	V	4	33,4	569,8
»	V	8	69,8	632,4	»	»	2	38,7	555,3
»	»	2	71,9	625,9	E	Vd	1	6 195,5	136,3
»	Vd	2	76,0	613,2	»	»	3	6 201,0	122,0
B	Rd	3	5 734,5	433,5	»	Vdd	2	06,3	108,2
»	R	4	36,7	426,8	»	V	4	12,6	091,9

⁽¹⁾ Séquence ou quadruplet très serré⁽²⁾ Perturbation d'intensité et de position.

se fait en deux parts sensiblement plus égales que dans les sels de nickel.

Le spectre continu de CoCl^2 paraît couvrir tout le visible sans présenter de maximum bien marqué; celui de CoBr^2 a un maximum dans le rouge.

Les spectres de bandes sont les plus décevants que j'aie observés, il se sont montrés rebelles à toute analyse. Les bandes sont encore en majorité dégradées vers le rouge, mais il y en a un certain nombre qui sont dégradées vers le violet. Les arêtes sont en général floues, plusieurs sont doubles (distance des deux arêtes : 1 à 2 cm.^{-1}). Les seules régularités consistent en un certain nombre de *séquences*, qui ne peuvent pas être groupées en systèmes.

Chlorure. — Bandes nombreuses à partir de 4 300 Å, mais les groupes les plus importants sont dans le jaune et le rouge.

A et B : groupes de structure encore inintelligible.

C, D et E, sont trois séquences de bandes dégradées vers le violet :

C :	17	110	16	126	15	144	12	153	(?)	11	164	10	174	9	183
		555		556		555		554			552		552		
D :	16	555	15	570	16	586	13	599		13	612	10	622		
E :	16	092	16	108	14	122	14	136							

Leur parallélisme suggère qu'il s'agit des séquences principales ($\nu' - \nu'' = 0$) d'un système de triplets comme la théorie en prévoit pour ce sel.

Les intervalles sont : $\text{CD} = 555 \text{ cm.}^{-1}$; $\text{DE} = 463 \text{ cm.}^{-1}$), leur inégalité indique un couplage déjà éloigné du cas α .

TABLE IV. — Bandes de CoBr².

Références			Références		
Désig.	Intensité	λ	Désig.	Intensité	λ
lim R			Vdd		
Vdd	6	4 337,9	MRL	3	4 678,3
"	1	40,0	R	4	02,8
"	1	44,1	Rd	2	4 741,6
"	2	48,4	Rd	6	49,2
"	2	50,8	Rd	4	96,0
"	2	54,0	R	3	4 820,6
"	2	57,7	M (R ²)	5	5 455
Vd	3	62,3	R	3	5 507,3
V	3	66,5	R	7	28,3
R	4	4 462,3	Rc	6	42,2
"	2	88,3	"	5	47,0
"	4	93,7	"	5	53,5
Rd	4	4 540,9	"	5	58,2
Rd	5	59,8	"	4	63,1
Rdd	2	4 602,8	"	3	67,7
"	3	07,1	"	2	72,4
"	3	10,5	R	4	940,6
"	3	14,9	R	3	926,8
Vdd	3	73,7	Rd	8	800,2
					733,8
					369,3
					303,3
					084,0
					050,3
					844,9
					699,9
					326
					152,7
					083,7
					038,4
					022,8
					001,7
					17 986,5
					970,6
					955,8
					940,6
					926,8
					97,5
					5 637,4

Bromure. — Deux séquences seulement méritent d'être citées ici :

A. Bandes dégradées vers le violet dont les intervalles convergent plus vite que l'intensité ne décroît : la séquence a alors une limite qui apparaît à faible dispersion comme une bande unique dégradée vers le rouge, de longueur d'onde 4 338 Å.

B. Une longue séquence de bandes très courtes dont le sens de dégradé n'est pas visible s'étendant vers le rouge à partir de la première et plus intense de longueur d'onde 5 542 Å.

CHAPITRE VII

Sels de chrome.

Du chlorure et du bromure chromiques, seul le premier émet un spectre de bandes localisé dans le jaune et le rouge entre 5500 et 7000 Å; encore avec ce sel le régime de décharge émettant les bandes est il particulièrement faible et malaisé à maintenir. Le spectre n'a donc pu être observé qu'avec le petit spectrographe : les traits essentiels s'en laissent cependant reconnaître.

On aperçoit une suite de groupes de bandes assez semblables entre eux où je vois des séquences, $\nu' - \nu'' = C^{te}$. En regardant de plus près on trouve que chacun de ces groupes est double, le constituant de plus grande fréquence A_2 étant semblable à l'autre A_1 mais moins intense : entre des éléments correspondants on relève une différence de fréquence constante et égale à 100 cm.^{-1} : nous avons donc affaire à deux niveaux voisins formant un doublet apparent ; comme on l'a vu, si le couplage a s'appliquait à cette molécule on aurait des multiplets à niveaux plus nombreux.

Considérant maintenant le système A_1 on trouve dans chacune de ses séquences en allant vers les longueurs d'onde croissantes, d'abord des bandes dégradées vers le rouge, puis un maximum d'intensité où les bandes cessent d'être visibles séparément parce qu'elles n'ont pas d'arêtes ; enfin des bandes dégradées vers le violet. Ce changement de sens du dégradé dans le cours d'une séquence indique que le moment

TABLE V. — *Bandes de CrCl³.*

$\nu' - \nu''$	A_1 : Dés.	Int.	λ	ν	A_2 : Dés.	Int.	λ	ν
1	MV	1	5 748,4	17 391	M	1	5 715	17 493
"	V	0	59,7	357				
"	V	00	72,9	318				
0	R	4	5 848,7	993	R	1	5 812,8	199
"	R	7	63,1	651				
"	M	8	71,1	628	M	2	33,6	137
"	MV	8	78	608				
"	V	1	5 906,2	16 927				
— 1	Rd	1	95,5	675	Rd	0	5 959,5	16 775
"	R	2	6 005,2	648				
"	MV	3	20,7	605				
"	V	2	30,0	579				
"	V	0	42,5	545				
— 2	R	4	6 149,2	258	Rd	0	6 114,1	351
"	Vd	4	65,5	215				
"	V	3	82,8	169				
"	V	1	97,9	130				
— 3	R	6	6 297,8	15 874	R	2	6 259,3	15 972
"					R	4	68,8	948
"	MV	7	6 316,2	828				
"	V	4	29,1	796				
"	V	2	42,9	761				
— 4	R	4	6 465,4	465				
"	R	6	77,6	434	Rd	4	6 433,8	539

d'inertie de la molécule est d'abord plus petit dans l'état inférieur que dans l'état supérieur, puis que pour des valeurs plus grandes de ν' et ν'' les moments d'inertie deviennent égaux, qu'ensuite ils sont de nouveau inégaux mais en sens inverse. Nos mesures ne sont pas suffisantes pour assigner les valeurs exactes de ν' et de ν'' à chaque bande ; mais on peut avec vraisemblance localiser la bande (0,0) et l'origine au voisinage de $17\,100\text{ cm.}^{-1}$ pour le système A_1 et $17\,200$ pour A_2 et surtout reconnaître des progressions ν'' telles que la suivante :

17318 391 16927 382 16545 376 16169 373 15796 362 15434

et plusieurs autres : il en résulte une fréquence de l'état inférieur un peu plus grande que 400 cm.^{-1} et par suite une fréquence de l'état supérieur voisine de 360 à 370 cm.^{-1} . Cette valeur de 400 cm.^{-1} semble plausible pour la molécule CrCl non excitée.

CHAPITRE VIII

Sels de manganèse.

Le régime de décharge induit avec ces sels donne le spectre d'arc du manganèse plus intense qu'un arc entre électro-



Fig. 5.

Enregistrement des raies 2795, 2798, 2801 de Mn, dans l'arc (en haut) et dans la décharge (en bas).

des de graphite et de manganèse métallique. La seule particularité intéressante à noter est la largeur des raies les plus fortes : celles en particulier du groupe 2795, 2798, 2801 Å qui sont extrêmement larges et renversées dans l'arc à l'air libre, demeurent fines et pas du tout renversées dans la décharge de haute fréquence (fig. 5).

Le chlorure et le bromure ont des spectres moléculaires intenses très analogues entre eux : ce sont les ressemblances les plus étroites que nous ayons trouvées dans toute la série des sels examinés. L'iodure ne montre pas de bandes ; pourtant il peut se sublimer sans décomposition et on peut obtenir une décharge dans sa vapeur sous la pression qui correspond à l'émission de bandes par tous les autres sels. Le spectre est alors celui du manganèse, caractérisé par une intensité anormalement grande des raies

TABLE VI. — *Bandes de MnCl² (1^{er} groupe).*

Désignation	Intensité	λ	ν
S	0	4 806,6	20 798,9
S	0	12,2	774,7
V	0	15,1	762,2
Rc	1	80,3	484,8
Rc	3	81,8	478,5
M	5	86,3	459,7
M	5	88,2	451,7
V	4	89,4	446,7
Rc	2	4 968,1	122,8
Rc	3	69,8	115,9
R	4	74,3	997,7
{ M	9	76,4	989,3
{ M	10	77,5	984,8
{ MV	8	78,7	980,0
Vd ⁽¹⁾	6	81,9	967,1
Rcc	8	5 013,0	19 942,6
Rc	6	16,5	928,7
R	12	18,9	919,1
{ M	9	25,3	893,8
{ MR	10	26,3	889,8
{ V ?	7	31,3	870,1
{ »	6	32,8	864,1
{ M	10	33,7	860,6
M	20	38,8	840,5
V ⁽²⁾	9	43,5	822,0
Mdl	2	78	686

⁽¹⁾ Fond continu dégradé R jusqu'à 5 000 environ.

⁽²⁾ Long dégradé jusqu'à 5 060 où se voient vaguement des bandes V.

TABLE VII. — *Bandes de MnBr² (1^{er} groupe).*

Désignation	Intensité	λ	ν
<i>m</i>	000	4 891	20 440
{ <i>Rdd</i>	2	4 921	314
{ <i>Vdd</i>	3	25	299
<i>V</i>	4	79,7	076
<i>Rdc</i>	6	86,3	049
<i>R</i>	5	90,7	032
<i>RL</i>	10	93,5	021
<i>md</i>	2	5 020,4	19 913
<i>md</i>	2	38,2	843
<i>R</i>	6	68,5	724
<i>m</i>	7	72,5	709
»	9	75,0	699
»	15	81,0	676
<i>V ?</i>	8	86,9	653
<i>Vd</i>	6	90,0	641
<i>V</i>	4	93,2	629
»	3	96,6	616
»	2	99,8	603

TABLE VIII. — *Bandes de MnCl² (2^e groupe).*

Désignation	Intensité	λ	ν
<i>Md</i>	0	4 256	23 490
<i>MV</i>	4	4 331,1	082
<i>M</i>	5	41,2	029
<i>Vd</i>	2	56,6	22 947
<i>V</i>	3	63,1	913
<i>M</i>	2	85,5	796
<i>Mdd</i>	4	4 409,5	672
{ <i>m</i>	1	23,1	607
{ <i>m</i>	1	24,6	595
{ <i>Md</i>	2	27,9	578
{ <i>M</i>	1	34,7	543
{ <i>Md</i>	2	37,1	531
<i>M</i>	2	83,8	296
<i>Mdd</i>	4	4 517,3	131
{ <i>M</i>	2	61,0	21 919
{ <i>M</i>	2	64,3	903
<i>M</i>	1	85,5	802

comprises entre 5 340 et 5 540 Å qui imposent leur couleur à la décharge qui est d'un beau vert tandis que l'arc au manganèse est bleu blanchâtre. Peut-être cependant y a-t-il quelques bandes très faibles au voisinage du triplet 4 030 de Mn et des longueurs d'onde 4 100 et 4 140 Å.

Les bandes du chlorure sont localisées dans trois régions spectrales : 4 800 à 5 100 ; 4 250 à 4 600 ; 3 500 à 3 950 Å ; celles du bromure dans deux régions seulement : 4 900 à 5 100 ; 3 600 à 4 000 Å.

Premier groupe. — Bandes très compliquées ; il y a pour chaque sel deux amas de bandes d'intensité prédominante qui ne font certainement pas partie d'un même système, parce que leurs structures, inextricables d'ailleurs, sont toutes différentes. Les bandes y sont dégradées vers le rouge dans MnBr^2 ; dans MnCl^2 le sens de dégradé est mal défini : il semble qu'il s'agisse encore de bandes dont le sens de dégradé passe du rouge au violet par l'intermédiaire de bandes sans arêtes dans le cours d'une même progression.

Deuxième groupe. — Ce groupe, qui s'étend de 4 250 Å à 4 600 Å et n'existe que chez le chlorure, est encore plus compliqué : les bandes se présentent à faible dispersion comme diffuses complètement dépourvues d'arêtes et de régularités. Une grande dispersion décompose chaque maximum en un grand nombre de composantes de forme et de disposition irrégulières. Le tout est si éloigné d'apparence des autres systèmes que la question de son attribution éventuelle à la molécule MnCl^2 doit être posée ⁽¹⁾.

(1) Un rapprochement peut être établi entre ce système et le spectre émis dans la décharge de haute fréquence par le chlorure de zinc (Cf. MESNAGE. *C. R.*, 200 (1935), 2072) : à faible dispersion il apparaît formé de cannelures régulières, dont chacune est décomposée par une grande dispersion en une foule de bandes sans aucune régularité. Ce dernier spectre a été observé pour la première fois par WIELAND (*Helvetica Phys. Acta* 2 (1929) 46), qui m'a indiqué dans une communication particulière qu'il le regardait pourtant comme émis par la molécule ZnCl .

TABLE IX. — Bandes de MnCl_2 , *Système ultra-violet.*

ν'	ν''	Désig.	Int.	λ	ν	ν'	ν''	Désig.	Int.	λ	ν
5	3	{ m	1	3 598,3	27 783,0	1	1	Vc	5	3 712,8	26 926,2
»	»	{ m	1	3 600,2	768,0	0	0	V	»	17,0	895,4
4	2	{ m	1	01,9	755,2	4	5	m?	2	53,0	637,8
»	»	{ m	1	03,8	740,6	3	4	V?	2	55,4	620,8
9	8	(2) mV ⁽¹⁾	3	35,8	496,5	2	3	V	3	62,1	573,4
7	6	Vd ⁽¹⁾	»	38,7	474,1	1	2	V	3	66,4	543,0
6	5	» ⁽¹⁾	»	42,1	448,5	0	1	Vdb	3	{ 69,6	520,5
5	4	» ⁽¹⁾	»	45,1	426,3	»	»			{ 70,6	513,1
4	3	» ⁽¹⁾	»	48,6	399,6	6	8	Vd	1	96,3	334,0
»	»	M	4	51,0	382,0	»	»	»	»	98,3	320,1
3	»	V	3	52,1	373,7	5	7	»	»	3 800,7	303,5
»	»	M	4	54,0	359,5	»	»	»	»	02,9	288,3
»	»	V	4	55,3	349,8	4	6	» ⁽³⁾	»	04,9	274,5
2	1	V	5	57,2	335,6	3	5	»	»	11,2	231,0
»	»	V	5	58,2	328,1	2	4	»	»	14,2	210,4
1	0	V	5	60,2	313,2	»	»	»	»	16,2	196,7
»	»	V	4	61,3	304,6	»	3	»	»	20,7	185,8
7	7	MdV ⁽²⁾	6	80,0	165,9	1	8	mV	»	54,4	25 937,0
6	6	M ⁽²⁾	4	89,4	997,7	5	»	»	»	{ 56,4	923,6
5	5	M ⁽²⁾	»	94,0	963,3	4	7	»	»	{ 59,5	902,8
4	4	M ⁽²⁾	»	98,4	930,8	»	»	»	»	{ 61,5	889,4
3	3	V	5	3 702,3	602,6	3	6	»	»	{ 64,5	869,3
2	2	Vc	»	04,7	26 984,7	»	»	V	»	{ 66,5	850,8
				08,6	956,4	2	5	V	»	71,4	823,2

(¹) Toutes ces bandes sont doubles, mais on n'a pu pointer que la composante de plus grand λ qui forme leur arête V, et correspond à MnCl_2 ; l'autre quoique plus intense est noyée dans le dégradé.

(²) Pour ces bandes il est difficile de savoir quel est l'endroit de la bande qui est pointé : le contraste est extrêmement faible et les bandes empiètent beaucoup les unes sur les autres.

(³) Des raies de Mn cachent deux bandes entre celle-ci et la suivante.

TABLE X. — *Bandes de MnCl. Classification.*

ν''	ν'	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0		26 895	418 { 27 343 305							
1		{ 26 513 520	382 413 26 926 { 27 336 328							
2			383 26 543 413 26 956 { 27 360 380 350 741			395 { 27 755 373				
3			377 26 166 407 26 573 412 26 985 { 27 382 374 401 { 27 783 379 768							
4				{ 26 497 240	{ X 26 621	27 003	{ X 27 400			
5				374 25 823	{ X 408 { 26 231 407 26 638(?) 303 27 031			{ X 27 426		
6					371 25 860 869	{ X 26 275		27 063 { X 27 449		
7						{ 25 889 399 { 26 288 903 304			27 098 { X 27 474	
8							{ 25 923 397 { 26 320 937 334			

Sous chaque accolade : 1^{re} ligne MnCl^{2+} ; 2^e ligne MnCl^{3+} . Seules les différences relatives à MnCl^{3+} sont indiquées.

Troisième groupe. — Le système ultra-violet du chlorure permet au contraire une tentative d'analyse : les bandes sont dégradées vers le violet et disposées en séquences. Par malheur si les arêtes des 2 ou 3 premières bandes d'une séquence sont bien nettes, le chevauchement de plus en plus prononcé des bandes les rend ensuite indistinctes. De plus il y a au moins deux maxima ou arêtes (maxima des diverses branches) dans chaque bande, et il est difficile de trouver pour les pointer des endroits semblablement disposés par rapport à l'origine dans les différentes bandes. Les concordances numériques entre les différences de fréquence sont donc mauvaises et cela empêche d'attribuer un caractère décisif à la classification proposée.

Toutefois le fait suivant vient l'appuyer : on distingue en plusieurs endroits des doublets dont les deux membres semblent être la même bande décalée de quelques cm. ⁻¹, et qu'il est naturel d'essayer d'interpréter comme les bandes correspondantes des molécules isotopiques MnCl_{35} et MnCl_{37} (Mn n'a pas d'isotope). La mesure des écarts confirme cette vue en même temps que l'attribution des nombres quantiques de vibration. Les masses réduites des deux molécules sont en effet :

$$\mu = \frac{MM'}{M + M'} = 21,389 \quad \mu_i = \frac{MM'_i}{M + M'_i} = 22,196^{(1)}$$

le coefficient de séparation des termes de vibration est :

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_i}} = 0,983.$$

Si nous appliquons la formule simplifiée :

$$\nu - \nu_i = (\rho - 1)\nu_v$$

qui donne la séparation des bandes correspondantes en fonc-

(¹) Cf. JEVONS, *Report on Band Spectra of Diatomic Molecules*, 212.

tion de la distance ν_v à l'origine du système, les concordances entre valeurs observées et calculées sont aussi bonnes qu'on peut l'espérer dans les conditions actuelles.

TABLE XI. — *Bandes de MnCl*
(*Séparations isotopiques* (cm.⁻¹).

ν'	ν''	$\nu-\nu_i$ obs.	$\nu-\nu_i$ calc.
1	0	8,6	7,0
2	1	7,5	7,7
3	2	9,6	8,0
4	3	8,3	8,4
0	1	7,4	6,2
2	4	13,7	11,5
5	7	14	16
4	2	14,6	14,6
5	3	15,0	15,0

Les éléments du système sont alors : (cm.⁻¹).

$$\nu_c = 26\,880 \quad \omega' = 419 \quad x'\omega' = 2,2; \quad \omega'' = 388 \quad x''\omega'' = 1,4.$$

Nous n'avons aucun moyen de reconnaître si la fréquence ω'' est celle de MnCl excité ou non : la fréquence et l'énergie de dissociation correspondante paraissent bien petites pour représenter l'état fondamental.

Le système correspondant du bromure dont la structure générale semble se rapprocher beaucoup de celle du précédent, avec un déplacement d'ensemble vers les fréquences plus petites, n'a pas pu être analysé : les arêtes terminales des séquences sont bien visibles quoique floues, mais à l'intérieur d'une séquence les bandes sont devenues indiscernables.

TABLE XII. — *Bandes de MnBr² (Système ultra-violet).*

Désignation	Intensité	λ	ν
V ⁽¹⁾	1	3 655,3	27 350
Vdd	3	81,0	159
VddL (')	6	3 720,2	26 808
Vd	2	38,5	741
VdL ⁽¹⁾	4	72,1	503
V	2	90,8	372
V	2	92,0	364
VL ⁽¹⁾	4	3 823,5	147
VL ⁽¹⁾	4	66,0	25 859
V	3	3 903,7	609
V	1	06,1	594
V	0	46,4	332
Vd	2	75,4	148

(¹) Ces bandes à dégradé très long sont probablement en réalité des séquences.

CHAPITRE IX

Sels de fer.

J'ai d'abord comparé les spectres des chlorures ferreux et ferrique : ils sont identiques, à ceci près que le chlorure ferrique montre plus intenses les raies du chlore et dans l'ultra-violet son spectre continu ; on peut donc admettre que la dissociation :



est complète dans la décharge.

Le spectre moléculaire du chlorure ferreux est localisé d'une part dans l'ultra-violet entre 3 300 et 3 700 Å, région où les bandes, dégradées vers les grandes fréquences appartiennent, semble-t-il, à une transition unique, d'autre part dans le visible où les bandes se montrent à partir de 4 700 Å et se continuent sans interruption jusqu'à 6 700 Å limite des clichés, et même sûrement au delà : elles sont excessivement nombreuses et compliquées et ne sont pas analysées. Pour y distinguer la part des molécules FeCl^2 et FeCl le guide que fournissait pour les sels de nickel l'évolution du spectre avec l'excitation fait défaut, car le spectre apparaît avec toute sa complexité dès les plus faibles excitations réalisées.

Les deux autres halogénures ferreux ont été étudiés. Le bromure a un spectre moléculaire pauvre et dénué de régularités : quelques bandes faibles dans le proche ultra violet, des bandes intenses mais informes dans le jaune et le rouge. L'iodure bien que parfaitement stable et pouvant être sublimé sans décomposition dans la décharge ne montre

TABLE XIV. — Bandes de FeCl. Classification.

$\begin{smallmatrix} \nu' \\ \nu'' \end{smallmatrix}$	0	1	2	3	4
0	29 270 404	423	29 693 399		
1	28 866	428	29 294 401	421	29 715
2	X	28 893	X	29 735	422 30 157
3			28 919		404 29 753
Sous système A ₁					
$\begin{smallmatrix} \nu' \\ \nu'' \end{smallmatrix}$	0	1	2	3	
0	29 197 403	424	29 624 402		
1	28 794	425	29 219 402	422 29 641	426 30 067
2			28 817 397	425 29 242	405 29 662
3			28 420 395		
4			28 025		
Sous-système A ₂					
$\begin{smallmatrix} \nu' \\ \nu'' \end{smallmatrix}$	0	1	2		
0	29 134 405	423	29 557 402		
1	28 729	426	29 155	427	29 582
Sous-système A ₃					
$\begin{smallmatrix} \nu' \\ \nu'' \end{smallmatrix}$	0	1	2		
0	29 075 399	426	29 501 399		
1	28 676	426	29 102 397	423	29 525
2			28 705		
Sous-système A ₄					
$\begin{smallmatrix} \nu' \\ \nu'' \end{smallmatrix}$	0	1	2	3	4
0	28 997	429	29 426 397		
1			29 029 403	419	29 448
2			28 626	29 468	415 29 883
3			28 653		
Sous-système A ₅					

plus aucune bande. Quand on considère le déplacement vers le rouge subi en passant du chlorure au bromure, on peut penser que le spectre correspondant de l'iodure existe peut-être dans le proche infra-rouge.

Décrivons maintenant les bandes ultra-violettes du chlorure : elles se montrent dès l'abord divisées en 8 groupes. Le premier (en commençant par les grandes fréquences) est faible et partiellement caché par des raies du fer. Les groupes 2 et 3, très intenses, ont la structure suivante : ils sont partagés en « sous-groupes » par des arêtes, particulièrement nettes pour le groupe 3, dégradées vers l'ultra-violet ; chaque sous-groupe à son tour contient un certain nombre de bandes elles-mêmes dégradées vers l'ultra-violet. Le groupe 4 se compose de bandes à arêtes floues dégradées dans le même sens, mais les sous-groupes ne s'y reconnaissent pas à première vue. Les groupes de plus grande longueur d'onde, du 5^e au 8^e n'ont presque plus de structure, c'est-à-dire que les bandes s'y détachent si peu qu'elles ne peuvent pas être pointées. Elles n'en existent pas moins et tout l'ensemble possède une unité de constitution certaine. Nous l'interpréterons comme un *multiplet moléculaire* caractéristique : nous regardons le groupe 3 comme l'ensemble des séquences $\nu' - \nu'' = 0$ des différents sous-systèmes, chacune d'elles étant ce que nous avons appelé un sous-groupe ; les arêtes de ce groupe localisent les bandes (0,0) et, pratiquement, les origines des sous-systèmes. Les autres groupes représentent chacun l'ensemble des séquences de même numéro du multiplet : $\nu' - \nu'' = 1$ pour le groupe 2, 2 pour le groupe 1, — 1 pour le groupe 4, — 2 pour le groupe 5, etc. : l'absence apparente de structure des groupes 5 et suivants provient du chevauchement des bandes. Toutes les bandes mesurées rentrent dans ce schéma d'une façon très satisfaisante.

Les constantes de vibration des deux états sont :

$$\omega' = 429 \text{ cm.}^{-1} \quad x'\omega' = 1,5 \text{ environ}$$

$$\omega'' = 401 \text{ cm.}^{-1} \quad x''\omega'' \text{ petit } \leq 0,25 \text{ mais mal défini.}$$

Cette dernière valeur est raisonnable pour la molécule FeCl non excitée, surtout si on tient compte de ce que la très faible convergence des niveaux indique une énergie de dissociation élevée que nous ne pouvons d'ailleurs pas évaluer.

Les fréquences des origines des sous-systèmes sont :

$$A_1 : 29\,255, A_2 : 29\,182, A_3 : 29\,119, A_4 : 29\,060,$$

$$A_5 : 28\,982 \text{ cm.}^{-1}.$$

Voici pourquoi je numérote ce dernier 6 et non 5 : FeCl ne doit avoir que des multiplicités paires : 2, 4, 6, et la suite des intervalles des origines :

$$74 \quad 63 \quad 56 \quad 76 \text{ cm.}^{-1}$$

montre que le dernier est anormalement grand si la progression indiquée par les trois premiers se continuait, on attendrait 44 environ et 32 dont la somme est 76 ; la bande (0,0) du sous-système manquant A_5 doit être pratiquement confondue avec la bande (1,1) de fréquence $29\,029 \text{ cm.}^{-1}$ du sous-système A_6 . Dans cette région d'ailleurs comme aux endroits correspondants des séquences voisines $\nu' - \nu'' = \pm 1$ des raies intenses du fer se superposent aux bandes et en masquent les détails. Nous admettrons donc qu'il s'agit d'un sextuplet comme prévu par la théorie : l'inégalité des intervalles des sous-systèmes montre qu'il s'éloigne déjà sensiblement du cas idéal a.

Parmi les bandes visibles on trouve d'abord entre 4 700 et 4 910 Å, 4 groupes de constitution analogue bornés assez nettement du côté violet comme du côté rouge sans qu'on puisse parler d'arête ni de dégradé. Une grande dispersion y montre un nombre élevé de composantes irrégulièrement disposées : l'ensemble est à rapprocher du système bleu visible de MnCl^2 , et pose la même question : sont-ce les bandes de la molécule FeCl^2 ?

Dans les longueurs d'onde plus grandes la complication devient inextricable : on décèle plusieurs groupes de bandes

TABLE XV. — *Bandes de FeCl². Spectre visible.*

Références	Désignation	Intensité	λ	ν
<i>a</i>	{ R	0	4 696,2	21 288
»	{ V	0	4 746,4	063
<i>b</i>	{ R	2	77,7	20 925
»	{ V	4	97,4	839
<i>c</i>	{ R	2	4 820,0	741
»	{ V	1	31,0	694
<i>d</i>	{ R	5	63,4	516
»	{ M	8	77,5	497
	{ MV	8	85,5	463
	Rdd	3	5 241,0	19 075
	Rd	4	53,4	030
	R	2	5 600,8	17 850
	»	3	02,6	844
	RL	2	99,8	540
	V	2	5 715,2	492
	M ⁽¹⁾	3	46,1	398
	S ⁽²⁾	8	5 801,4	233
	V	3	71,5	027
	»	4	76,1	013
	»	3	80,3	001
	S ⁽²⁾	6	5 900,5	16 943
	VL	3	54,0	701
α	SV ?	3	75,8	729,5
»	»	4	79,4	719,5
»	»	5	82,8	710,0
»	»	6	86,4	700,0
»	»	7	89,8	690,4
α'	SV ?	0	6 033,1	570,6
»	»	0	36,7	560,8
»	»	1	39,7	552,5
»	»	2	42,7	544,3
»	»	2	46,2	535,0
»	»	3	49,7	525,2
»	»	3	53,2	515,6

(¹) Maximum d'un groupe de structure très compliquée.
(²) Sont peut-être des *raies* d'origine inconnue.

TABLE XV (suite).

Références	Désignation	Intensité	λ	ν
α'	SV?	6	6 056,5	10 506,6
»	»	7	60,2	496,5
»	»	10	64,0	488,2
	R	3	6 123,5	326
	Md	3	6 294,4	15 883
	»	2	99,8	869
	»	2	6 305,5	855
β	S	2	46,4	752,6
»	SR	2	52,9	736,5
»	R	3	58,8	721,9
»	»	3	65,2	706,1
»	» ⁽³⁾	4	71,5	690,6
»	» ⁽³⁾	5	78,0	674,6
»	» ⁽³⁾	6	84,5	658,6
β'	S	00 ⁽⁴⁾	6 402,9	613,6
»	»	0	10,2	595,8
»	»	0	17,8	577,4
»	»	1	25,0	559,9
»	»	1	32,1	542,7
»	»	1	39,4	525,1
»	»	2	46,6	507,8
»	»	2	53,0	492,4
»	»	2	59,7	476,3
»	»	3	66,5	460,1
»	»	3	73,2	444,1
	V ⁽⁵⁾		6 544,1	277
	»		53,6	255
	»		6 600	140
	»		11	120
	»		67	14 995

(³) Dans le dégradé de ces bandes il apparaît une structure fine, que nous ne pouvons pas encore interpréter.

(⁴) Intensités non comparables aux précédentes limites de sensibilité de la plaque.

(⁵) Séquences observées seulement à petite dispersion, et par suite non résolues.

TABLE XVI. — *Bandes de FeBr².*

Désignation	Intensité	λ	ν
V	1	3 660,4	27 312
»	4	94,2	062
»	2	3 702,2	003
»	2	12,0	26 932
Md	3	5 833	17 139
M	4	6 081	16 440
M	4	6 146	266
Md	10	87	158
{ MVd	5	6 293	15 886
{ M	6	6 302	864
{ M	4	63	712
{ M	3	79	672
{ R	15	6 400	621
{ V	15	35	536
Mdd	2	81	425

dégradées vers le violet. Les seules régularités intéressantes sont offertes par quelques séquences de bandes équidistantes.

16 690

204

16 486 214 700

203

497 213 710

203

507 213 720

204

516 214 730

205

525

535 (etc.)

Séquences α et α'

15 444 215 659

190

199

15 254 206 460 215 675

199

X

476 215 691

199

199

277 215 492 214 706

198

X

508 214 722

197

525

212

737

194

543 210

753

193

560

Séquences β et β'

Nous les appellerons α (première bande de fréquence 16690 cm.^{-1}), α' (16486), β (15659), β' (15444). Les séquences α et α' sont composées de bandes si courtes qu'elles apparaissent comme des raies ; la distance de deux bandes consécutives est de 10 cm.^{-1} et dans la plus longue des deux se manifeste une convergence nette. Les deux autres β et β' ont pour intervalle de deux bandes consécutives 16 cm.^{-1} . Il est naturel de considérer les séquences de même intervalle comme appartenant à un même système, mais quand on n'a que deux séquences à sa disposition on peut les associer aussi bien de plusieurs façons. Le groupement le plus vraisemblable est celui qui est indiqué ci-dessus qui a entre autres avantages, celui de faire apparaître une fréquence supérieure commune de 214 à 215 cm.^{-1} et deux fréquences inférieures de 204 et 199 cm.^{-1} . Si cette classification est correcte, on a certainement affaire à trois états excités de la molécule FeCl .

Au contraire de ce qui avait lieu avec le nickel, le cobalt, le chrome, le manganèse, le spectre d'arc du fer émis par ses sels dans le régime induit de la décharge, présente une remarquable anomalie localisée à peu près entre 4400 et 4600 Å . L'intensité relative de certaines raies y est très différente de ce qu'elle est dans le spectre de l'arc à courant continu. La table XVII indique les raies dont les intensités sont altérées, en y joignant quelques raies inaltérées comme témoins. Ces intensités sont évaluées sommairement d'après des enregistrements microphotométriques. Il y a des raies renforcées par la décharge de haute fréquence, et des raies affaiblies. Le phénomène est semblable avec les trois halogénures, et il est identique que l'on emploie comme gaz auxiliaire le néon, l'argon ou l'hélium. Ces circonstances en rendent l'explication difficile. On ne peut pas faire l'hypothèse de transferts d'énergie d'atomes de gaz dans des états métastables, à des atomes de fer dans certains états par chocs de seconde espèce ou un mécanisme équivalent, car dans ce cas

les raies renforcées dépendraient du gaz rare employé. De même si elles étaient en relation avec les produits de dissociation du groupement FeX dans certains états, elles changeraient avec l'halogène lié au fer.

TABLE XVII. — *Intensités relatives de quelques raies de l'arc au fer.*

λ	I H. F.	I C. C.	Différences significatives
4 528,6	10	8	
4 494,6	5	9	—
82,2 et 3	12	8	+
76,0	9	8	
61,7	12	7	
59,1	6	8	+
47,7	4	7	
43,2 et 42,4	4	8	—
33,2 et 8	5	1	—
30,6	4	3	+
27,3	0	4	—
22,6	14	8	+
15,1	12	14	
04,8	14	16	
4 383,5	18	18	
75,9	14	7	
69,8	5	4	+
52,7	4	6	
31,0	2	7	—

CHAPITRE X

Iodures alcalino-terreux.

Les halogénures alcalino-terreux ont déjà fait l'objet de nombreux travaux : leurs bandes ont été découvertes dans les spectres de flamme dès les origines de la spectroscopie. J'ai seulement cherché ici à élucider la structure des bandes émises par les *iodures* dans les régions suivantes : *calcium*, 4 180 à 4 380 Å ; *strontium*, 4 250 à 4 480 Å ; *baryum*, 5 360 à 5 610 Å. Elles ont été observées par Olmsted ⁽¹⁾ en 1906 avec des spectres de flamme, puis par Walters et Barratt ⁽²⁾ en 1928 comme bandes d'absorption. Tous ces auteurs employaient une faible dispersion qui ne suffisait pas à résoudre les groupes très serrés que forment les bandes : ils en mesuraient simplement les maxima d'intensité.

Les iodures alcalino-terreux possèdent en outre des bandes très intenses, dans le rouge pour CaI^2 , l'extrême rouge pour SrI^2 . Elles ont été observées aussi par Walters et Barratt en absorption et depuis, par Hedfeld ⁽³⁾ en émission. Ce dernier auteur insiste sur l'impossibilité d'obtenir les bandes des iodures dans l'arc et la difficulté de les produire dans la flamme du chalumeau oxy-acétylénique, où elles sont mêlées de bandes parasites et noyées dans un fond continu. C'est cette remarque qui m'a conduit à appliquer à ces sels la décharge sans électrodes qui permet de produire les

(1) *Zeitschrift für Wissens. Photographie* 4 (1906), 255.

(2) *Proceedings Roy. Soc.*, 118 (1928), 120.

(3) *Zeitschrift für Phys.*, 68 (1931), 610.

TABLE XVIII. — *Bandes de CaI.*

ν'	ν''	Désig.	Int.	λ	ν
8	4	Rd	X ⁽¹⁾	4 137	24 166
6	3	{ m	00	71,8	23 963,7
		{ R	0	72,4	960,3
7	4	{ m	0	74,6	947,7
		{ R	1	75,2	944,2
8	5	{ m	1	77,6	930,5
		{ R	2	78,1	927,6
9	6	{ m	000	80,7	912,7
		{ R	00	81,4	908,7
4	2	{ m	000 ⁽²⁾	4 209,8	748,0
5	3	{ M	4	11,1	740,1
		{ R	4	,7	736,7
6	4	{ M	3	13,5	726,6
		{ R	3	14,2	722,6
7	5	{ M	2	16,2	711,4
		{ R	2	,8	708,0
8	6	{ m	000	18,9	696,2
		{ R	00	19,5	692,8
1	0	{ M	0	46,5	542,2
		{ M	0	47,1	538,9
2	1	{ »	1	48,3	532,2
		{ »	1	,9	528,9
3	2	{ »	2	50,1	522,3
		{ »	2	,8	518,4
4	3	{ »	2	52,0	511,7
		{ »	3	,6	508,4
5	4	{ »	3	53,8	501,8
		{ »	4	54,3	499,0
6	5	{ »	4	55,8	490,8
		{ »	4	56,6	486,3
7	6	{ »	4	58,2	477,5
		{ »	4	59,0	473,1
8	7	{ »	3	60,9	462,6
		{ »	3	61,6	458,8

(¹) A été mesuré sur un cliché à faible dispersion
(²) Composante de plus grand λ seule visible.

TABLE XVIII (*suite*).

v'	v''	Désig.	Int.	λ	ν
9	8	{ M	1	4 263,9	23 446,1
		{ M	1	64,5	442,8
0	0	{ M	6	88,0	314,4
		{ MR	7	,7	310,6
1	1	{ M	4	89,7	305,1
		{ MR	6	90,3	301,9
2	2	{ M	4	91,3	296,4
		{ MR	5	92,0	292,6
3	3	{ M	3	,9	287,7
		{ MR	4	93,6	284,0
4	4	{ M	2	94,5	279,1
		{ M	3	95,3	274,7
5	5	m	0	96,9	266,1
0	1	{ M	1	4 332,8	073,3
		{ M	2	33,4	070,1
1	2	{ »	2	34,3	065,3
		{ »	3	,8	062,7
2	3	{ »	4	35,7	057,9
		{ »	3	36,3	054,7
3	4	{ »	4	37,1	050,4
		{ »	3	,7	047,2
4	5	{ »	4	38,6	042,5
		{ »	3	39,2	039,3
5	6	{ »	3	40,0	035,0
		{ »	3	,6	031,8
6	7	{ »	3	41,5	027,1
		{ »	00	42,1	023,9
0	2	R	000	78,9	22 830,4
1	3	»	0	80,1	824,1
2	4	»	1	81,3	817,9
3	5	»	2	82,5	811,6
4	6	»	3	83,8	804,9
5	7	»	4	85,0	798,6
6	8	»	2	86,2	792,4

spectres cherchés très purs (sauf les raies du métal, peu nombreuses) et très intenses. J'ai observé aussi les bandes rouges de CaI^2 , mais disposant d'une dispersion inférieure à celle employée par Hedfeld je n'ai rien ajouté sur ce point à ses observations. Indiquons enfin que Walters et Barratt signalent aussi des bandes d'absorption très faibles d'ailleurs dans l'ultra-violet, qui ont été recherchées en vain dans le spectre d'émission de CaI^2 .

Toutes les bandes observées jusqu'ici s'interprètent comme provenant de molécules diatomiques CaI , SrI , BaI .

Iodure de calcium. — Ses bandes sont disposées en groupes très compacts largement séparés entre eux, dégradés dans leur ensemble vers le rouge : ce sont les séquences, et cette disposition indique que les fréquences de vibration sont peu différentes, ω'' étant supérieure à ω' . Chaque séquence est résolue en bandes, chaque bande à son tour apparaît comme un petit doublet dont l'aspect est assez variable d'une séquence à l'autre. L'une des composantes est comme une raie large, l'autre a la même apparence avec en outre une « queue » plus ou moins développée dégradée vers le rouge. L'intervalle entre les deux composantes diminue quand on passe d'une séquence à celle qui la suit du côté des longueurs d'onde plus grandes (et qui correspond à une valeur de $\nu' - \nu''$ inférieure d'une unité), il devient trop petit pour être mesuré dans la séquence $\nu' - \nu'' = -2$. L'intervalle de deux bandes consécutives dans une séquence est presque constant avec une légère divergence, en même temps l'intensité diminue et les bandes, plus longues, se fondent les unes dans les autres prolongeant la séquence par une queue continue dégradée vers le rouge.

L'établissement du schéma vibrationnel se fait en choisissant une des composantes de chaque bande et en rangeant toutes leurs fréquences dans un tableau à double entrée de façon que les différences $\Delta G'$ et $\Delta G''$ se retrouvent constantes

dans une colonne et dans une ligne respectivement. La séquence $v' - v'' = 0$ est choisie par les considérations suivantes : elle est au milieu du système, particulièrement intense et commence brusquement par une bande intense ; ce choix est justifié ensuite par la classification satisfaisante qu'il permet.

On constate qu'il est nécessaire de prendre la composante de plus grande longueur d'onde de chaque bande dans les séquences où $v' - v'' \leq 0$ et celle de plus petite longueur

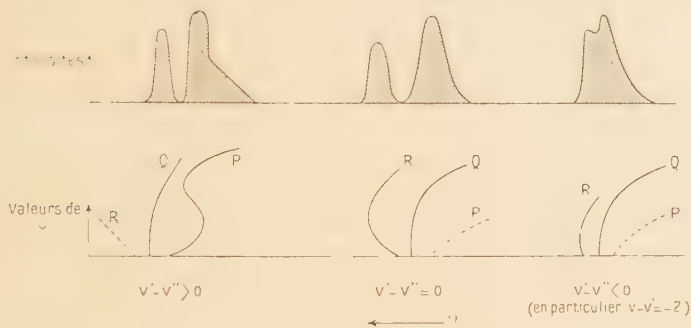


Fig. 6.

Schéma des bandes de CaI (trait plein : branches observées, tirets : branches probables mais non observables dans les conditions présentes).

d'onde si $v' - v'' > 0$. Cette circonstance singulière à première vue peut être expliquée de la façon suivante. Bien que les raies de rotation soient tout à fait inaccessibles individuellement chez des molécules aussi lourdes, les différentes branches de chaque bande peuvent être vues séparées, celles du moins qui possèdent une arête, c'est-à-dire une accumulation d'intensité. C'est justement la cause de la structure des bandes et les deux composantes que nous avons vues sont deux branches ; celles avec lesquelles nous avons constitué le schéma vibrationnel s'éloignent relativement peu et de la même façon pour toutes, de l'origine des bandes, ce sont des

arêtes Q. Dans les séquences où $v' - v'' \leq 0$ l'autre composante est une arête R qui se rapproche de l'arête Q quand $v' - v''$ diminue et n'en est plus séparable pour $v' - v'' = -2$. Pour expliquer alors la disposition observée il faut admettre que si $v' - v'' > 0$, c'est la branche P qui forme une arête, et comme dans son ensemble elle reste dégradée vers le rouge, elle doit se replier deux fois sur elle-même (fig. 6) : l'aspect des bandes donne l'impression qu'il en est bien ainsi.

D'où provient cette apparence des branches de rotation ? L'énergie de rotation est représentée par une fonction de la forme :

$$F = B_v J(J + 1) + D_v J^2(J + 1)^2$$

les coefficients B_v et B_v' des deux niveaux sont très peu différents (ce qu'indiquent les fréquences de vibration presque égales) et comme ils sont fonction de v leur différence est susceptible de changer de signe suivant les séquences. Elle reste très petite et par suite les coefficients D' et D'' malgré leur petitesse jouent un rôle important, de sorte que les branches ne sont plus du tout représentées par des paraboles quand on porte v en fonction de J . Ce phénomène de repliement des branches a été observé très nettement par Wehrli et Miescher sur les bandes d'une molécule voisine de poids et de constitution, InI provenant de l'iodure d'indium : pour plus de détails je renverrai à leur discussion de ce sujet ⁽¹⁾.

Le calcul des constantes de vibration se fait de préférence graphiquement : on porte en abscisses v' ou v'' et en ordonnées les différences premières $\Delta G'$ et $\Delta G''$ (fig. 7). Les points représentatifs s'alignent sur des droites qui donnent les fréquences ω par extrapolation pour $v = -1$ et les coefficients d'anharmonicité $\lambda\omega$ par leur coefficient angulaire. Cependant les différences $\Delta G'(v')$ ont une variation nettement parabolique.

(1) *Helvetica Phys. Acta*, 7 (1934), 313 et s.

que, ce qui indique l'existence de termes de degré supérieur en ν' dans l'expression de l'énergie de vibration, sans que la précision obtenue permette de les calculer effectivement. Les bandes peuvent alors être représentées par la formule :

$$\nu = 23\,314,3 + \left[234,9 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,96 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \left\{ \begin{array}{l} (1) \\ - \left[242,0 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 0,64 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \end{array} \right.$$



Fig. 7.

(1) Cette formule est celle qui convient le mieux, si on se limite aux termes quadratiques en $\left(\nu' + \frac{1}{2} \right)$; mais la vraie valeur de la fréquence ω' est plus voisine de $233,0 \text{ cm}^{-1}$.

TABLE XIX

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4
0	23 310,6 240,5	23 542,2 240,3			
1	23 070,1 239,7	23 301,9 239,3	230,3	23 532,2 239,6	
2	22 830,4	23 062,7 238,6	229,9	23 292,6 237,9	229,7 23 522,3 238,3
3		22 824,1	230,6	23 054,7 236,8	229,3 23 284,0 236,8
4				22 817,9	229,3 23 047,2 235,6
5					22 811,6 227,7 23 0
6					22 8
7					
8					

TABLE XX. — Bandes de SrI.

v'	v''	Désig.	Int.	λ	v
6 (1)	4 (1)	{ <i>m</i> <i>mR</i>	00 000	4 249,4 8	23 526,1 523,7
7	5	{ <i>m</i> <i>m</i>	000 000	50,7 51,2	518,9 516,2
8	6	{ » »	1 0	52,5 9	509,0 506,5
2	1	{ <i>M</i> <i>M</i>	0 1	75,2 7	384,2 381,4
4	3	{ » (2) »	1 2	77,6 78,1	371,0 368,3
5	4	{ <i>M</i> <i>Md</i>	0 1	79,4 80,2	363,9 361,2
6	5	{ <i>M</i> <i>Md</i>	0 1	80,2 8	357,0 353,6
7	6	{ <i>M</i> <i>M</i>	1 1	81,5 82,1	349,5 346,5
0	0	{ <i>S</i>	3	4 304,8	223,4
1	1	{ <i>M</i> <i>M</i>	4 4	05,4 8	219,9 218,0

(1) Système A.

(2) La raie 4 276,6 de Na recouvre la bande (3,2).

ndes de Cal.

	5	6	7	8	9
4	23 740,4 238,3	223,6	23 963,7 237,1		
1	23 501,8 235,3	224,8	23 726,6 235,8	221,1	23 947,7 236,3
8	23 266,1 234,3	224,7	23 490,8 233,9	218,3	24 166 235,5
9	23 031,8 233,2		23 477,5	219,1	23 930,5 234,3
	22 798,6	225,3	23 023,9 231,5	218,7	23 696,2 233,6
		22 792,4	X		216,5
					23 912,7
					23 462,6
					23 446,4

TABLE XX (suite).

v'	v''	Désig.	Int.	λ	v
2	2	{ M	4	4 306,4	23 215,0
		{ M	4	,9	212 1
3	3	{ »	4	07,5	208,8
		{ »	4	08,0	205,9
4	4	{ »	3	,6	202,7
		{ »	3	09,1	200,2
0	1	<i>m</i>	0	37,1	050,4
1	2	{ M	2	,6	047,8
		{ M	2	,9	045,9
2	3	{ Md	3	38,6	042,5
		{ Md	3	39,0	040,3
3	4	{ »	3	,6	037,4
		{ »	3	,9	035,3
4	5	{ »	3	40,5	032,4
		{ »	3	,9	030,0
5	6	{ »	2	41,5	027,1
		{ »	2	42,0	024,4
6	7	{ »	2	,6	021,2
		{ »	2	43,1	018,8
7	8	{ »	2	,6	015,7
		{ »	2	44,2	012,8

TABLE XX (*suite*).

ν'	ν''	Désig.	Int.	λ	ν
4	6	$m^{(1)}$	000	4 373,1	22 860,7
5	7	»	000	74,0	856,0
6	8	»	000	,8	851,8
7	9	»	00	75,7	847,1
8	10	»	00	76,7	841,9
1 (2)	0 (2)	M	1	78,3	833,5
2	1	»	3	79,0	829,7
3	2	»	3	,8	825,5
4	3	»	2	80,5	822,1
5	4	»	2	81,3	817,7
6	5	»	2	82,0	814,2
7	6	»	2	,8	810,3
8	7	»	2	83,6	806,1
9	8	Md	2	84,4	802,0
10	9	»	2	85,1	798,3
11	10	»	2	,8	794,5
0	0	M	5	4 411,0	664,3
1	1	»	3	,6	661,0
2	2	»	3	12,2	658,1
3	3	»	2	,9	654,5
4	4	Md	2	13,5	651,4
5	5	»	1	14,2	648,0
6	6	»	1	,8	644,7
0	1	M	0	44,9	491,4
1	2	»	1	45,4	488,9
2	3	»	2	,9	486,5
3	4	»	2	46,3	484,1
4	5	»	2	,9	481,6
5	6	»	3	47,3	479,0
6	7	»	3	,9	476,5
7	8	»	3	48,4	473,7
8	9	»	2	,9	471,2
9	10	»	2	49,5	468,4
10	11	»	2	50,0	465,6
11	12	Md	2	,5	462,9
12	13	»	1	51,1	460,1
13	14	»	1	,6	457,6
14	15	»	1	52,2	454,5
9	11	$mdd^{(3)}$	1	82,3	304,0
10	12	»	1	,7	302,0
11	13	»	1	83,0	300,0
12	14	»	2	,5	297,8
13	15	»	2	,9	295,8
14	16	»	2	84,3	293,8
15	17	»	2	,7	291,8

(¹) Ces bandes sont encore doubles, elles sont trop faibles pour qu'on en mesure séparément les deux composantes.
 (²) Système B.
 (³) Bandes extrêmement serrées, à la limite du pouvoir séparateur.

les intensités de toutes les bandes se répartissent avec les maxima sur une parabole peu ouverte, comme le veut la théorie de Condon (fig. 8).

Il pourrait exister en outre un second état électronique excité, marqué par quelques bandes qui apparaissent comme des perturbations dans la séquence $v' - v'' = 1$ et lui sont étrangères. Les plus visibles ont pour longueurs d'onde et fréquences : 4 253,5 (23 503,5), 4 256,3 (23 488,0) Å et cm^{-1} .

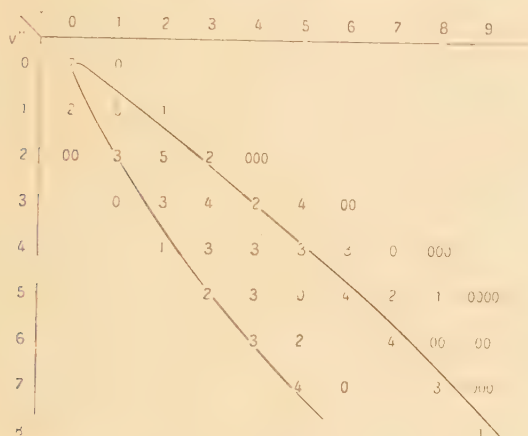


Fig. 8.

Bandes de CaI : intensités estimées et lieu des intensités maxima

Remarquons que Walters et Barratt qui ont des séquences plus courtes que les nôtres (moins de niveaux de vibration excités en absorption qu'en émission) ont observé une bande 4 255 Å distincte de la bande 4 248 Å qui représente pour eux la séquence $v' - v'' = 1$. Ces faits sont en faveur de l'existence d'un niveau de fréquence voisine de 23 500 cm^{-1} , d'ailleurs très peu important par rapport à l'autre.

Iodure de strontium. — Ici au contraire il y a deux systèmes distincts d'égale importance, puisque les 9 séquences observées ne peuvent pas rentrer dans un schéma unique.

TABLE XXI. — B

$\begin{matrix} D' \\ D'' \end{matrix}$	0	1	2	3
0	23 223,4 173,0			
1	23 050,4	167,8	23 218,0 172,1	166,2 23 384,2 172,1
2			23 045,9	166,2 23 212,4 171,8
3				23 040,3 165,6 23 205,9 170,6
4				23 035,3
5				
6				
7				
8				
9				
10				

TABLE XXII. — B

$\begin{matrix} D' \\ D'' \end{matrix}$	0	1	2	3	4	5
0	22 664,3 172,9	169,2 22 833,5 172,5				
1	22 491,4	169,6	661,0 172,1	168,7 829,7 171,6		
2			438,9	169,2 658,1 171,6	167,4 825,5 171,0	
3				486,5	168,0 654,5 170,4	167,6 822,1 170,7
4					484,1	167,3 651,4 169,8
5						481,6 166,3 817,7 169,7
6						479,0 166,4 648,0 169,0
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						

RECHERCHES SUR LES DÉCHARGES DE HAUTE FRÉQUENCE 81
 le Sri. *Système A.*

4	5	6	7	8
23 371,0 170,8				
23 200,2	163,7	23 363,9	162,2	23 526,1 169,1
23 030,0			23 357,0	161,9
22 860,7	163,7	23 024,4 168,4		23 518,9 169,4
		22 856,0	162,8	23 349,5
			23 018,3 167,0	159,5
			22 851,8	23 509,0
				23 012,8 165,7
				22 847,1
				22 841,9

le Sri. *Système B.*

7	8	9	10	11	12	13	14	15
165,6	810,3							
	806,1							
473,7		802 0						
	471,2							
		468,4	798,3					
		164,4						
		304,0	161,6	465,6	794,5			
				163,6				
			302,0	160,9	462,9			
					162,9			
					300,0	160,1		
						460,1		
						162,3		
						297,8	159,8	
								457,6
								161,8
								295,8
							158,7	454,5
								160,7
								293,8
								291,8

La description que nous avons donnée des bandes de CaI, s'applique très bien aussi à celles de Srl : les bandes dans une séquence y sont encore plus serrées, et les dernières bandes de chaque séquence se fondent ensemble par élargissement en une bande continue dégradée vers le rouge qui indique la présence de niveaux de vibration plus élevés que les derniers identifiés.

Le système de plus petite longueur d'onde A se compose de bandes doubles tout à fait analogues à celles de CaI : chaque bande a l'aspect d'un doublet de raies diffuses et le classement doit se faire en prenant les composantes de plus grande longueur d'onde pour $v' - v'' \leq 0$ et celles de plus petite longueur d'onde pour $v' - v'' > 0$.

La formule qui représente ces composantes est :

$$\begin{aligned} \nu = 23\,226,0 + & \left[168,6 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 0,50 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ & - \left[173,9 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - 0,42 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

Le second système B se compose de bandes simples, sans aucune trace de doublets, encore plus serrées que les précédentes, qui sont représentées par la formule :

$$\begin{aligned} \nu = 22\,666,0 + & \left[170,5 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 0,42 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ & - \left[173,9 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - 0,42 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

Les deux systèmes ont le niveau inférieur en commun : cela est exigé par le fait qu'ils apparaissent l'un et l'autre en absorption, et résulte avec évidence de la marche des différences $\Delta G''(v'')$ dans l'un et l'autre. Par contre les niveaux excités ont des constantes de vibration réellement différentes quoique voisines ; les droites qui représentent les différences $\Delta G'(v')$ (fig. 9) pour les deux systèmes ont un écart entre elles très supérieur aux erreurs de mesure. Leur inclinaison différente empêche de les faire coïncider par un changement de

la numération des ν' lequel est au surplus interdit par la nécessité de maintenir la concordance de la numération pour les niveaux inférieurs.

La différence dans la structure des bandes et dans les constantes de vibration empêche donc de considérer les niveaux excités A et B comme les sous-niveaux d'un terme de doublets au sens ordinaire de ce mot, c'est-à-dire d'un terme construit suivant le couplage a.

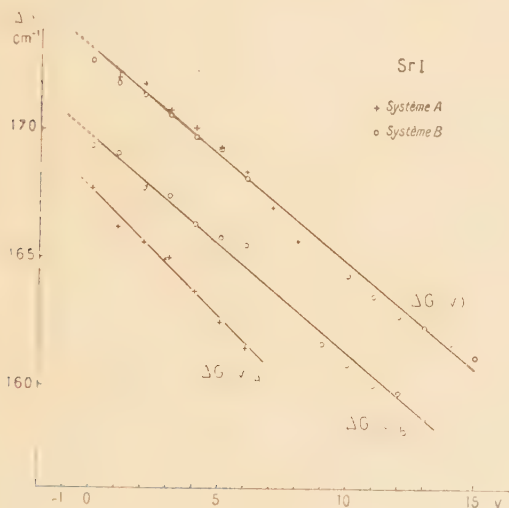


Fig. 9.

Iodure de baryum. — Il n'y a plus ici que deux séquences isolées dont les bandes sont simples, sans dégradé, tandis qu'à les séquences dans leur ensemble se dégradent vers le violet, montrant que maintenant ω' est supérieur à ω'' . Ces deux séquences appartiennent à deux systèmes différents, sinon on serait conduit à des fréquences de vibration de l'ordre de 750 cm^{-1} qui sont invraisemblables. On admettra donc qu'il s'agit des séquences $\nu' - \nu'' = 0$ de deux systèmes distincts. Nous ne pouvons pas calculer séparément ω' et ω''

mais seulement leur différence $\omega' - \omega'' = 5,7 \text{ cm.}^{-1}$. Comme cette différence est la même dans les deux systèmes et qu'ils ont en commun le niveau inférieur (puisqu'ils existent l'un et l'autre en absorption) il n'y a aucune difficulté à les considérer comme un vrai doublet dont les deux sous-niveaux ont

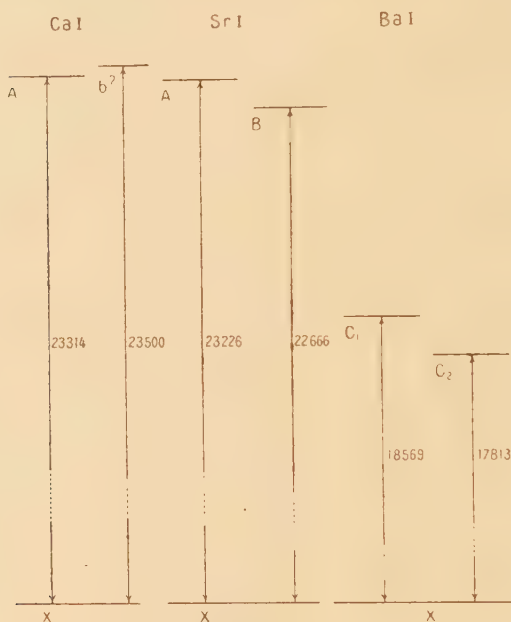


Fig. 10.

pour origines 18568,6 et 17813,4 cm.^{-1} et pour séparation $\Delta\nu = 755,2 \text{ cm.}^{-1}$.

Nous réunissons dans un schéma commun (fig. 10) les niveaux électroniques observés dans les trois molécules.

Sur certains points ces résultats confirment et précisent les données antérieures basées sur des mesures très incomplètes (par exemple en ce qui concerne les fréquences des états non excités) ; sur d'autres points ils s'en éloignent beaucoup : il

semble en particulier difficile d'admettre l'« unité de plan » entre les spectres de ces trois molécules, avec des doublets dont l'intervalle croîtrait suivant une loi simple quand on passe du calcium au baryum ⁽¹⁾.

TABLE XXIII. — *Bandes de Bal.*

Syst.	Désig.	Int.	λ	ν
C ₁	M	0	5 370,0	18 616,8
	»	1	71,5	611,6
	»	1	73,1	606,1
	»	1	74,8	600,2
	»	2	76,5	594,3
	»	2	78,2	588,4
	»	2	79,8	582,9
	»	3	81,4	577,4
	»	3	83,1	571,5
	»	3	83,1	571,5
C ₂	M	00	5 593,8	17 872,0
	»	0	95,7	865,9
	»	0	97,3	860,8
	»	1	98,8	856,0
	»	1	5 600,8	849,6
	»	1	02,5	844,2
	»	2	04,3	838,5
	»	2	06,0	833,1
	»	2	07,9	827,1
	»	3	09,5	822,0
	»	3	11,3	816,2

(1) Cf. MECKE. *Zeitschrift für Phys.*, 42 (1927), 417.

CONCLUSION

Nous nous demandions en commençant si la décharge de haute fréquence sans électrodes était susceptible d'une application étendue comme instrument d'étude des spectres de bandes. La découverte de g spectres moléculaires entièrement nouveaux effectuée avec son seul secours apporte la réponse à cette question. D'ailleurs pendant le cours de ce travail plusieurs auteurs ont appliqué avec succès cette méthode à des corps variés, mais, semble-t-il moins difficiles que ceux qui sont étudiés ici (molécules moins fragiles, corps plus volatils).

Naturellement le champ d'application de cette décharge est limité et elle n'est certainement pas destinée à supplanter complètement les autres sources utilisées pour l'émission des spectres moléculaires. Nous avons rencontré des exemples, (sels de nickel notamment) où cette excitation semble trop douce et où il y aurait probablement avantage à lui substituer une décharge d'un autre type, dérivée du tube de Geissler par exemple, qui serait d'ailleurs particulièrement difficile à réaliser avec de tels corps.

En ce qui concerne l'interprétation des spectres obtenus, il est certain que le travail est à peine esquissé, et que de nombreuses études sont nécessaires pour que ces spectres nous deviennent intelligibles. En particulier des mesures d'absorption s'imposeraient : mais elles devraient être faites à très haute température sous peine de n'observer que l'absorption continue par les molécules triatomiques. Les éléments de classification, fréquences de vibration et niveaux électroniques trouvés, représentent à mon sens les choses les plus pro-

ables que l'on puisse extraire des données expérimentales actuelles étant donnés leur nombre et leur précision. Il est impossible de prévoir dans quelle mesure ils se trouveront confirmés ou corrigés lorsque celles-ci se multiplieront et s'amélioreront.

Pour les iodures alcalino-terreux étudiés en dernier lieu, j'espère avoir défini avec une certaine précision la position des niveaux électroniques qui prennent part à la formation des bandes observées et leurs constantes de vibration. Il resterait entre autres choses à définir la nature de ces niveaux et à élucider leur structure rotationnelle, ce qui soulève comme j'ai déjà pu le montrer de nombreux et intéressants problèmes.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure, où M. Abraham a bien voulu m'accueillir et me confier les fonctions d'agrégé-préparateur, et sous la direction de M. E. Bloch que je suis heureux de remercier ici de sa bienveillance et de ses précieuses directives. Je lui dois une particulière reconnaissance pour m'avoir permis de terminer au laboratoire mes expériences en cours après ma nomination à la Sorbonne en qualité d'assistant. C'est un devoir pour moi de remercier spécialement M. L. Bloch de ses très utiles conseils; et je ne saurais oublier les travailleurs et le personnel du laboratoire dont l'aide et le dévouement facilitent la tâche de chacun.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Théories de la Valence et de la Liaison chimique

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 40 Juin 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

